

Charakterisierung von Cu- und Ni-Komplexen auf chemisch modifiziertem Siliziumdioxid

Werner Ruhmann

—

1980
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Charakterisierung von Cu- und Ni-Komplexen
auf chemisch modifiziertem Siliziumdioxid

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Werner Ruhmann

München 1980



1. Berichterstatter Prof. Dr. H.Knözinger

2. Berichterstatter Prof. Dr. J.Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 11. 1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1975 bis Oktober 1979 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Zu großem Dank bin ich Herrn Professor Dr. H.Knözinger verpflichtet, der mich bei der Anfertigung dieser Arbeit mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr. J.Voitländer und seinem Arbeitskreis, der mir die Messungen mit der magnetischen Waage ermöglichte, Herrn Professor Dr. M.Klingenberg und seinem Arbeitskreis der mir die ESR-Messungen ermöglichte und Herrn Dipl.Chem. J.Jugel für das Programm zur Regression einer e-Funktion.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Seite

	Einleitung	1
I.	Darstellung der heterogenisierten Komplexe auf Siliziumdioxid	4
I.1.	Einführung	4
I.2.	Modifizierung des Siliziumdioxids	6
I.2.1.	Thermische Vorbehandlung	6
I.2.2.	Umsetzung mit organofunktionellen Alkoxysilanen	6
I.3.	Heterogenisierung	8
II.	Elementaranalyse	8
II.1.	C, H, N Analyse	8
II.2.	C, H Analysen des mit Methanol behandelten Siliziumdioxids	13
II.2.1.	C, H, N Analysen modifizierter, mit Methanol behandelter Siliziumdioxid-Oberflächen	17
II.2.2.	Zusammenfassung der C, H, N Analysen	20
II.3.	Analyse der Metallgehalte von heterogenisierten Cu- und Ni-Komplexen	21
II.3.1.	Auswertung der Metallgehaltsanalysen	21
III.	Desorptionsmessungen	24
III.1.	Apparatur	24
III.1.1.	Durchführung der Messungen	24
III.2.	Thermogravimetrische Untersuchung von Siliziumdioxid	25
III.3.	Thermogravimetrische Untersuchung von heterogenisierten Komplexen	25
III.4.	Temperaturprogrammierte Desorption an einem heterogenisierten Cu (II) Komplex	28

IV.	IR-Spektroskopische Untersuchungen im Grundswingungsbereich	32
IV.1.	Apparatur	32
IV.1.1.	Meßmethode	32
IV.2.	Mit Methanol behandeltes Siliziumdioxid	33
IV.3.	IR, Ra Spektren der Liganden	36
IV.4.	Mit (2 Aminoethyl)aminopropyl- trimethoxysilan (GF 91) modifi- ziertes Siliziumdioxid	40
IV.4.1.	A-200 GF 91 III	40
IV.4.2.	Der Kupferkomplex A-200 GF 91 III CuCl_2	41
IV.4.3.	A-380 GF 91 II	43
IV.4.4.	A-380 GF 91 II CuCl_2 blau	44
IV.4.5.	Adsorption von HCN Gas an A-380 GF 91 II CuCl_2 blau	45
IV.4.6.	Interpretation des HCN Adsorptions- versuchs	47
IV.4.7.	Der Nickelkomplex A-380 GF 91 I NiCl_2	48
IV.4.8.	Adsorptionsversuche an A-380 GF 91 I NiCl_2	49
IV.4.9.	Interpretation der Adsorptionsver- suche an A-380 GF 91 I NiCl_2	49
IV.5.	Mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxy- silan (GF 92) modifiziertes Sili- ziumdioxid	51
IV.5.1.	IR-Spektren von A-380 GF 92 I	51
IV.5.2.	Der Kupferkomplex A-380 GF 92 I CuCl_2 hyd	52
IV.6.	Mit Nitrilopropyltrimethoxysilan (SLM 50832) modifiziertes Silizium- dioxid	54
IV.6.1.	A-380 SLM 50832	54
IV.6.2.	N-20 SLM 50832	55
IV.6.3.	Der Kupferkomplex N-20 SLM 50832	56
IV.7.	Zusammenfassung der IR-spektros- kopischen Messungen	58

V.	IR-spektroskopische Untersuchungen im Oberschwingungsbereich	62
V.1.	Apparatur	62
V.1.1.	Meßmethode	62
V.2.	Referenzspektren	63
V.2.1.	Die Spektren der Liganden	63
V.2.2.	Die Siliziumdioxidoberfläche (A-380) ohne Vorbehandlung	68
V.2.3.	Die Siliziumdioxidoberfläche nach Desorption von Wasser	69
V.3.	Modifizierte Siliziumdioxidober- flächen	69
V.3.1.	Die Siliziumdioxidoberfläche nach der Behandlung mit Methanol	69
V.3.2.	Mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltri- methoxysilan (GF 91) modifiziertes SiO ₂	70
V.3.3.	Mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxy- silan (GF 92) modifiziertes SiO ₂	71
V.3.4.	Mit Nitrilopropyltrimethoxysilan (SLM 50832) modifiziertes SiO ₂	71
V.4.	Zusammenfassung der IR-Oberton- spektren der modifizierten SiO ₂ Oberflächen	72
VI.	Spektroskopische Untersuchungen im VIS-IR-Oberton Bereich	74
VI.1.	CuCl ₂ -Komplexe mit (2-Aminoethyl)- aminopropyltriethoxysilan (GF 91) in Lösung	74
VI.1.1.	Interpretation der Cu (II)-GF 91- Komplexe in Lösung	76
VI.2.	CuCl ₂ auf Siliziumdioxid	77
VI.3.	VIS-IR- Obertonspektren von hetero- genisierten Cu (II)-Komplexen auf mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltri- methoxysilan (GF 91) modifiziertem SiO ₂	78
VI.3.1.	VIS-IR-Oberton von A-200 GF 91 II CuCl ₂	78
VI.3.2.	VIS-IR-Oberton von A-200 GF 91 III CuCl ₂	81

VI.3.3.	VIS-IR-Oberton von A-380 GF 91 II CuCl ₂ (blau)	81
VI.3.4.	VIS-IR-Oberton von A-380 GF-91 II CuCl ₂ (violett)	84
VI.4.	CuCl ₂ -Komplexe mit Cyclohexylamino- propyltrimethoxysilan (GF-92) in Lösung	86
VI.5.	VIS-IR-Oberton von CuCl ₂ auf mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxy- silan (GF 92) modifizierten Sili- ziumdioxid	88
VI.6.	VIS-IR-Oberton von CuCl ₂ auf mit Nitrilopropyltriethoxysilan (SLM 50832) modifiziertem Siliziumdi- oxid)	90
VI.7.	VIS-IR Oberton Spektren von NiCl ₂ Komplexen in Lösung	92
VI.7.1.	NiCl ₂ in Methanol/Wasser	92
VI.7.2.	NiCl ₂ -Komplexe mit (2-Aminoethyl)- aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) in Lösung	93
VI.7.3.	NiCl ₂ -Komplexe mit Cyclohexylamino- propyltrimethoxysilan (GF 92) in Lösung	96
VI.7.4.	Zusammenfassung der VIS-IR-Ober- tonspektren der NiCl ₂ -Komplexe in Lösung	98
VI.8.	VIS-IR-Obertonspektren von hetero- genisierten NiCl ₂ -Komplexen	99
VI.8.1.	NiCl ₂ auf mit (2-Aminoethyl)-amino- propyltrimethoxysilan (GF 91) modi- fiziertem Siliziumdioxid	99
VI.8.2.	NiCl ₂ auf mit Cyclohexylaminopro- pyltrimethoxysilan (GF 92) modifi- ziertem Siliziumdioxid	101
VI.9.	Zusammenfassung der VIS-IR-Oberton- spektren der heterogenisierten Kom- plexe	104

VII.	Magnetische Messungen	106
VII.1.	Apparatur, Durchführung der Messungen	106
VII.2.	Meßergebnisse, Auswertung	106
VII.2.1.	Suszeptibilität des Trägermaterials A-380 und des modifizierten Siliziumdioxids A-380 GF 91 II	113
VII.2.2.	Suszeptibilität der heterogenisierten Komplexe	113
VII.3.	Zusammenfassung der magnetischen Messungen	118
VIII.	ESR-Messungen	119
VIII.1.	Einleitung	119
VIII.1.1.	Apparatur. Durchführung der Messungen	119
VIII.2.	ESR-Spektren von CuCl_2 -Komplexen mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) in Lösung	120
VIII.2.1.	Herstellung der gelösten Cu (II)-GF 91 - Komplexe	120
VIII.2.2.	Meßergebnisse	120
VIII.2.3.	Interpretation der Messungen	120
VIII.2.4.	Zusammenfassung	124
VIII.3.	ESR-Spektren von heterogenisierten Komplexen	125
VIII.3.1.	Meßergebnisse	125
VIII.3.2.	Interpretation der Messungen	125
VIII.3.3.	A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)	132
VIII.3.4.	A-200 GF 91 III CuCl_2	132
VIII.3.5.	A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett)	133
VIII.3.6.	A-380 GF 92 I CuCl_2	133
VIII.3.7.	N-20 SLM 50832 CuCl_2	134
VIII.4.	Zusammenfassung	135
IX.	Qualitative Versuche zur katalytischen Wirkung von heterogenisierten Cu-Komplexen	137
IX.1.	Zersetzung von Wasserstoffperoxid	137
IX.2.	Methanoxidation	137

X.	Herstellung der Proben	139
X.1.	Verwendete Chemikalien	139
X.2.	Thermische Vorbehandlung des Aerosils	140
X.3.	Modifikation des Siliziumdioxids	142
X.3.1.	A-200 GF 91 I	142
X.3.2.	A-200 GF 91 II	142
X.3.3.	A-200 GF 91 III	142
X.3.4.	A-200 GF 91 IV	142
X.3.5.	A-200 GF 91 V	143
X.3.6.	A-380 GF 91 I	143
X.3.7.	A-380 GF 91 II	144
X.3.8.	A-380 GF 91 III	144
X.3.9.	A-380 GF 92 I	144
X.3.10.	A-380 GF 92 II	145
X.3.11.	A-380 SLM 50832	145
X.3.12.	A-380 GF 91 O	145
X.4.	Fixierung der Komplexe	145
X.4.1.	A-200 GF 91 I CuCl_2 , NiCl_2	145
X.4.2.	A-200 GF 91 II CuCl_2 , NiCl_2	146
X.4.3.	A-200 GF 91 III CuCl_2 , NiCl_2	146
X.4.4.	A-380 GF 91 I NiCl_2	146
X.4.5.	A-380 GF 91 IICuCl ₂ (violett)	146
X.4.6.	A-380 GF 91 II CuCl ₂ (blau)	147
X.4.7.	A-380 GF 92 I CuCl_2 , NiCl_2	147
X.4.8.	N-20 SLM 50832 CuCl_2	147
XI.	Diskussion	148
	Zusammenfassung	155
	Literaturverzeichnis	
	Anhang	

Einleitung

In den letzten Jahren gewann eine neue Klasse von Katalysatoren, die sog. heterogenisierten Katalysatoren, immer mehr an Bedeutung. Sie vereinen die mögliche Vielseitigkeit und Selektivität homogener Katalysatoren mit den praktischen Vorzügen eines Feststoffes (1). Es handelt sich hierbei um Übergangsmetallkomplexe, die auf einem Trägermaterial fixiert sind. Die Fixierung der Komplexe kann durch eine chemische Bindung zwischen einem oder mehreren Liganden zur Oberfläche erreicht werden. Über Methoden der Herstellung und über die katalytische Aktivität heterogenisierter Katalysatoren finden sich in der Literatur (1-13) zahlreiche Beispiele. Im Vergleich mit ihren homogenen Analoga weisen die fixierten Komplexe teilweise veränderte katalytische Eigenschaften auf (3, 4, 6). Dies ist einerseits durch die sterischen Verhältnisse der über Liganden an die Oberfläche gebundenen Komplexe bedingt. Zum anderen können funktionelle Oberflächengruppen, die Mikro-umgebung (2), Einfluß auf die Katalyse nehmen. Für die Syntheseplanung von heterogenisierten Katalysatoren, wäre es daher wünschenswert, Informationen über Koordination und Mikro-umgebung der an die Oberfläche fixierten Metallionen zu erhalten.

Die in dieser Arbeit gemachten physikalisch-chemischen Untersuchungen an heterogenisierten Cu- und Ni-Komplexen sollen einen Beitrag zu diesem Thema liefern.

Als Trägermaterial wurde Siliziumdioxid gewählt. Dieser anorganische Träger wird vielfach zur Herstellung heterogenisierter Katalysatoren verwendet (1, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 14). Siliziumdioxid hat den Vorteil, daß IR-spektroskopische Methoden zur Untersuchung der an die Oberfläche gebundenen Liganden und Komplexe benutzt werden können. Hierbei ist besonders die Möglichkeit der IR-Transmissionsspektroskopie an selbsttragenden Preßlingen (25) hervorzuheben. Zudem gibt es zahlreiche

IR-spektroskopische Untersuchungen an Siliziumdioxidoberflächen, wie sie z.B. Stählin (20) in seiner Arbeit anführt.

Zur Modifizierung der SiO_2 -Oberfläche wurden Liganden mit Amino- bzw. Nitrilgruppen verwendet. Neben den Möglichkeiten zur IR-spektroskopischen Untersuchung der funktionellen Gruppen ist die relativ einfache Bestimmung der Liganden durch Verbrenungsanalyse für die Charakterisierung der modifizierten Oberflächen vorteilhaft. Die Aminogruppen tragende Oberfläche ist ein vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial, da Aminogruppen mit vielen Übergangsmetallionen Komplexe bilden (31, 34). Aminoaerosile eignen sich zur Herstellung von heterogenisierten Katalysatoren (5, 11). Leal (10) beschreibt die Verwendung von mit Aminogruppen modifiziertem SiO_2 zur Adsorption von Gasen.

Für die Auswahl von Nickel und Kupfer als Zentralatome der heterogenisierten Aminoaquokomplexe waren neben der einfachen Herstellung und Handhabung, vor allem die Analysenmöglichkeiten maßgebend. Die quantitative Bestimmung des Metallgehaltes der heterogenisierten Komplexe ist mit der Atomabsorptionsspektroskopie durchführbar. Zusammen mit den Ergebnissen der C, H, N - Analyse kann das mittlere Verhältnis von Liganden zu Zentralion berechnet werden. Nähere Informationen über die an die Oberfläche gebundenen Metallionen erhält man aus Elektronenspektren der Komplexe.

Die Komplexe der zweiwertigen Ni- und Cu-Ionen haben Absorptionsbanden im sichtbaren und im nahen UV. Die d-d-Übergänge der pulverförmigen heterogenisierten Komplexe lassen sich mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektroskopie (64) messen. Da die zweiwertigen Cu- und Ni-Komplexe paramagnetisch sind, lassen sich durch Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität Aussagen erhalten über Wertigkeit und Koordination der Metallionen in den auf der Oberfläche entstandenen Komplexen (49, 54). Der Paramagnetismus der Cu- und Ni-Ionen ermöglicht zudem die Unter-

suchung der heterogenisierten Komplexe mit der ESR-Spektroskopie (53, 56).

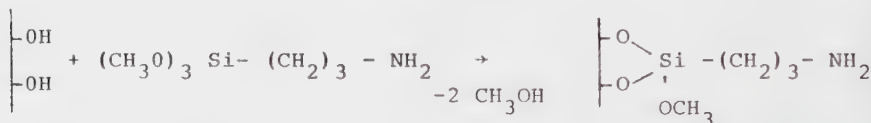
Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption, in Verbindung mit GC - MS - Kopplung lassen sich Art und Menge der von der Oberfläche desorbierenden Moleküle bestimmen (66). Da in diesem Modellsystem für heterogenisierte Katalysatoren nur die an der Oberfläche fixierten Liganden Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, läßt sich über das Auftreten von C- bzw. N-haltigen Fragmenten im Massenspektrum die Grenze der thermischen Belastbarkeit bestimmen.

Unter dem Aspekt der Katalyse sind besonders die heterogenisierten Cu (II)-Komplexe interessant, da Cu (II)-Komplexe Oxidationsreaktionen katalysieren können (8, 51).

I. Darstellung der heterogenisierten Komplexe auf Silizium- dioxid

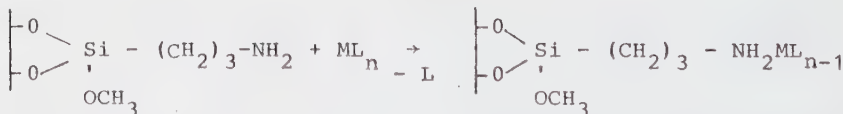
I.1. Einführung

An der Oberfläche der hochdispersen Kieselsäuren ("Aerosil" (Degussa), "HdK" (Wacker)) befinden sich Silanolgruppen ($-\text{Si}-\text{OH}$), die entweder direkt (15), oder über Zwischen-
gruppen benutzt werden können, um Metallkomplexe zu fixieren. Eine häufig verwendete Methode zur Bindung von Metallkomplexen auf eine SiO_2 -Oberfläche (4, 5, 9, 10, 11), ist die Reaktion eines Methoxy- bzw Ethoxysilans mit funktionellen Gruppen wie Amin, Phosphin, Nitril, nach folgendem Schema: (Weg a)



Schritt 1 (Kondensation)

Die Liganden tragende Oberfläche kann nun Metallkomplexe fixieren:



Schritt 2 (Komplexierung)

Eine Variante dieser Methode besteht in der Umkehrung der Schrittfolge, d.h. es wird zunächst ein Metallkomplex mit Methoxy (Ethoxy)-silan-Liganden hergestellt, die anschließend mit den Silanolgruppen der Oberfläche kondensiert werden (Weg b) (9, 17).

Die Vorzüge des Weges a sind:

1.) Die Oberfläche läßt sich leicht mit verschiedenen komplexbildenden Gruppen modifizieren, da es eine Vielzahl von Methoxy (Ethoxy) silan-Liganden gibt. Denkbar ist auch eine gleichzeitige Modifizierung des Siliziumdioxids mit unterschiedlichen Liganden, so daß sich auf der Oberfläche z.B. Amin- und Phosphin-Gruppen nebeneinander befinden (2).

2.) Metallkomplexe, die in Lösung nicht stabil sind, weil sie z.B. leicht dimerisieren, könnten auf modifizierten Trägern synthetisiert werden, da die sterischen Verhältnisse an der Oberfläche solche Reaktionen verhindern können (16).

Ein Hauptnachteil des Weges a ist die Schwierigkeit die genaue Natur des katalytischen Zentrums zu bestimmen, da der Metall-Ligand-Komplex erst auf der Oberfläche entsteht.

Der Weg b wurde entworfen, um dieses Problem zu vermeiden, da im Prinzip der Komplex isoliert und mit Hilfe von Standardmethoden charakterisiert werden kann. In der Praxis zeigt sich jedoch (17), daß viele Komplexe dieses Typs nicht als kristalline Feststoffe, sondern nur als Öle isoliert werden können.

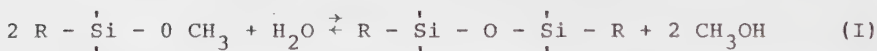
Bei Komplexen, die mehrere Alkoxysilanliganden enthalten, kann die räumliche Anordnung in der Koordinationssphäre dazu führen, daß nur ein Teil der Liganden an die Oberfläche fixiert wird. Hierbei weisen dann die reaktiven Alkoxysilangruppen der restlichen Liganden von der Oberfläche weg. Diese könnten an andere Siliziumdioxidteilchen kondensieren und somit räumlich vernetzte Strukturen bilden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe wurden ausschließlich auf dem Weg a hergestellt.

I.2. Modifizierung des Siliziumdioxids

I.2.1. Thermische Vorbehandlung

Als Trägermaterial wurden die pyrogenen Kieselsäuren Aerosil 200 und Aerosil 380 (Degussa) (vergl. X.1.) benutzt. Die Modifizierung der Oberfläche erfolgte mit dem Liganden GF 91 ((2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan), GF 92 (Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan) und SLM 50832 (Nitrilopropyltriethoxysilan). Die Methoxy- bzw. Ethoxygruppen der organofunktionellen Silane bilden mit den Silanolgruppen unter Abspaltung von Alkohol Si-O-Si Bindungen. Diese Kondensationreaktion kann in Gegenwart von Wasser auch zu Bindungen der Liganden untereinander führen:



Um diese Selbstkondensation zu verhindern, muß das an der Oberfläche adsorbierte Wasser entfernt werden. Dazu wurde das Aerosil in einem Glasrohr 12 Stunden in Sauerstoffatmosphäre auf 300° C erhitzt und anschließend bis zur Druckkonstanz auf 10⁻³ Torr abgepumpt (vergl. Experimenteller Teil X.2.).

Die Sauerstoffbehandlung dient zur Oxidation von Spuren organischer Verunreinigungen. Durch Variation der Ausheiztemperatur läßt sich die Anzahl der Silanolgruppen an der Oberfläche steuern. Eine Beziehung zwischen Ausheiztemperatur und Silanolgruppendichte ist von Knözinger (18) aus Meßwerten verschiedener Autoren zusammengestellt worden. Eine kleinere Silanolgruppendichte führt, gleiche Modifizierungsmethode vorausgesetzt, zu einer geringeren Belegung der Oberfläche mit Liganden (X.3.1. und X.3.3.).

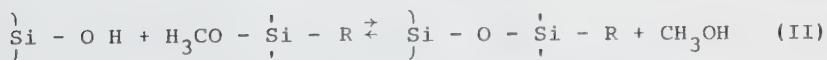
I.2.2. Umsetzung mit organofunktionellen Alkoxysilanen

Zur Fixierung der Liganden an die Oberfläche wurde stets ein mindestens vierfacher Überschuß an Silan bezüglich der Silanol-

gruppen eingesetzt. Die Durchführung der Kondensationsreaktion des thermisch vorbehandelten Aerosils mit dem Alkoxysilan ohne Lösungsmittel (X.3.1.) führt zu relativ hohen Ligandendichten. Die von der Firma Wacker-Chemie erhaltenen Proben (X.1.) wurden in einer Variante dieses Weges bei der Aufarbeitung hergestellt. Das überschüssige Silan wurde abdestilliert, statt, wie in X.3.1. beschrieben, durch Waschen mit Methanol entfernt.

Ein neuer Weg zur Synthese der modifizierten Oberflächen besteht in einer zusätzlichen Vorbehandlung mit Methanol. Dazu wird das ausgeheizte Siliziumdioxid in Methanol am Rückfluß unter Rühren gekocht. Hierbei wird die Oberfläche teilweise methoxyliert und somit die erreichbare Ligandendichte herabgesetzt. Die weitere Umsetzung des mit Methanol vorbehandelten Aerosils mit den Alkoxysilanen kann dann, wie oben beschrieben, erfolgen (X.3.4.) Etwas mildere Reaktionsbedingungen können durch Verwendung eines Lösungsmittels (Toluol, Benzol) erreicht werden (vergl.: X.3.5.; X.3.6.).

Aus der Gleichung der Kondensationsreaktion mit Methoxysilanen



geht hervor, daß es für den Reaktionsverlauf günstig ist, das entstehende Methanol zu entfernen. Das Experiment zeigte, daß sich die Siliziumdioxidoberfläche in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel mit Methoxysilanen modifizieren läßt (X.3.7.). Damit eröffnet sich eine interessante Möglichkeit, nicht ausgeheiztes Siliziumdioxid zu modifizieren (X.3.12.); denn die Kondensationsreaktion der Liganden untereinander nach Gleichung I (I.2.1.) wird in Gegenwart eines großen Überschusses von Methanol verhindert. Die Modifizierung des Aerosils in Methanol gelang allerdings nur mit den Methoxysilanen. Eine Umsetzung mit dem Nitrilpropyltriethoxysilan-Liganden in Methanol wurde zwar gemäß X.3.9. durchgeführt, die Elementaranalyse ergab

aber, daß diese Substanz keinen Stickstoff enthielt. Die Reaktion dieses Liganden mit methanolvorbehandeltem Aerosil nach X.3.11. in Benzol als Lösungsmittel führte zur gewünschten Modifizierung der Oberfläche.

I.3. Heterogenisierung

Die Komplexierung der Ni(II)- und Cu(II)-Ionen mit den modifizierten Aerosilen erfolgte in Wasser (X.4.1. bis X.4.8.). Dazu wurde zunächst das modifizierte Siliziumdioxid in Wasser durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert und anschließend mit in Wasser gelöstem NiCl_2 bzw. CuCl_2 versetzt. Hierbei läßt sich die Komplexierung an der rasch auftretenden Färbung der tiefblauen Aminokupfer (II)- bzw. grünen Aminonickel (II)-Komplexe erkennen. Die heterogenisierten Komplexe wurden durch Abzentrifugieren bzw. Abfiltrieren und mehrmaliges Aufschlämmen in Wasser gewaschen und dann im Exsikkator über KOH getrocknet.

II. Elementaranalyse

II.1. C, H, N Analyse

Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt. Die Proben wurden bei 353 K und 10^{-3} mbar bis zur Druckkonstanz getrocknet und unter nachgereinigtem, trockenem N_2 (Kühlfalle) abgefüllt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse modifizierter Siliziumdioxide, ohne Methanolbehandlung, zusammengestellt. Aus den prozentualen C, H, N - Gehalten wurde,

- a) die Anzahl der Bindungen pro Ligand zur Oberfläche,
 - b) der H-Gehalt (%), der allein auf die Liganden zurückzuführen ist,
 - c) die Anzahl der Liganden pro nm²,
 - d) die Anzahl der Bindungen pro nm²
- berechnet. Folgende Beziehungen wurden dazu verwendet:

$$\frac{\% N}{n \cdot 14} = \text{Mol\%}; \text{ wobei } n = \text{Anzahl der N-Atome pro Molekül} \quad (1)$$

und 14 = Atomgewicht von N ist.

$$\text{Mol \%} \cdot 12 \cdot c_i = \% C_i \quad (2)$$

12 = Atomgewicht von C, c_i = Anzahl der C-Atome des Liganden abzüglich der Kohlenstoffatome der Abgangsgruppe (Alkoxygruppen), $i = 1, 2, 3$ bei Trialkoxysilanen.

$$\frac{(\% C_1 - \% C) \cdot 100}{\% C_1 - \% C_2} = \% \text{ L-zweifach } (\% 2 \text{ Bdg}) \quad (3)$$

$\% C_1$ = prozentualer Kohlenstoffgehalt für einfach gebundene Liganden (nach Gl.4) analog: $\% C_2$;

$$100 - \% \text{ L zweifach} = \% \text{ L einfach } (\% 1 \text{ Bdg}) \quad (4)$$

$\% \text{ L zweifach}$, $\% \text{ L einfach}$: prozentuale Verteilung der einfach bzw. zweifach gebundenen Liganden

$$\frac{(\% C_2 - \% C) \cdot 100}{\% C_2 - \% C_3} = \% \text{ L - dreifach } (\% 3 \text{ Bdg}) \quad (5)$$

$$100 - \% \text{ L-dreifach} = \% \text{ L-zweifach} \quad (6)$$

Liegt der gefundene Kohlenstoffgehalt (% C) zwischen den berechneten Werten für einfach und zweifach gebundene Liganden, wird die Verteilung mit den Gleichungen (3), (4) berechnet; liegt der gefundene Kohlenstoffgehalt zwischen C_2 und C_3 , werden die Gleichungen (5), (6) benutzt. Falls der gefundene Wert (% C) kleiner als bei dreifach gebundenen Liganden ist, wird für weitere Berechnungen 100% L-dreifach (% 3 Bdg) angenommen.

Anhand der Verteilung der Liganden, läßt sich nun der zugehörige Anteil des Wasserstoffs berechnen, der allein von den Liganden stammt:

$$(\% \text{ L-einf.}) \cdot \text{Mol } \% \cdot H_1 + (\% \text{ L-zweif.}) \cdot \text{Mol } \% \cdot h_2 + (\% \text{ L-dreif.}) \cdot \text{Mol } \% \cdot h_3 = \% \text{ H berechnet} \quad (7)$$

h_i ($i = 1, 2, 3$) = Zahl der Wasserstoffatome des Liganden, abzüglich der Wasserstoffatome der Abgangsgruppe.

Nun läßt sich auch der prozentuale Anteil des SiO_2 berechnen, auf dem die Liganden gebunden sind:

$$100 - \% \text{ C} - \% \text{ H} - \% \text{ N} = \% \text{ SiO}_2 \text{ unkorrigiert} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ SiO}_2 \text{ unkor.} + (\% \text{ H} - \% \text{ H ber.}) \cdot 9 - \\ - \text{Mol } \% \cdot 28,1 = \% \text{ SiO}_2 \end{aligned} \quad (9)$$

wobei $(\% \text{ H} - \% \text{ H ber.}) \cdot 9 = \% \text{ H}_2 \text{ O}$ aus der Kieselsäure, $\text{Mol } \% \cdot 28,1 = \% \text{ Si}$ der Liganden.

Mit Hilfe der BET-Oberfläche (vergl. X.1.) A (m^2/g) wird die Zahl der Liganden pro nm^2 berechnet:

$$\frac{\% \text{ SiO}_2 \cdot A}{\text{Mol } \%} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-18} = \text{Liganden} / \text{nm}^2 \quad (10)$$

$$(A = 200 : 215 \text{ m}^2/\text{g} ; \text{ für } A = 380 : 347 \text{ m}^2/\text{g})$$

Die Zahl der Bindungen pro nm^2 ergibt sich aus der Zahl der Liganden und der prozentualen Verteilung der Bindungen:

$$\begin{aligned} \text{Lig. / nm}^2 & \cdot ((\% 1 \text{ Bdg}) + 2 \cdot (\% 2 \text{ Bdg}) + 3 \cdot (\% 3 \text{ Bdg})) = \\ & = \text{Zahl der Bindungen / nm}^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Die Auswertung der C, H, N-Analysen des nicht mit Methanol behandelten modifizierten SiO_2 (Tabelle 1) zeigt, daß die Oberfläche verhältnismäßig dicht mit Liganden besetzt ist. Für den Liganden GF 91 ((2-Aminoethyl) - aminopropyltrimethoxysilan) ergibt sich, bei stehender Anordnung, ein Platzbedarf von ca. $0,24 \text{ nm}^2$. Für A-200 GF 91 I wird eine Dichte von 6,8 Liganden pro nm^2 berechnet. Dies ist, verglichen mit den anderen Werten und einem theoretischen Wert von $4,2 \text{ Lig./nm}^2$ eine zu große Anzahl von Liganden. Der Platzbedarf des Liganden GF 91 wurde anhand eines Molekülmodells, das in Abbildung 1 dargestellt ist, abgeschätzt. Vermutlich ist es bei der Herstellung des modifizierten Aerosils zu Kondensationsreaktionen der Liganden untereinander gekommen.

Die Modifizierung eines bei 973 K ausgeheizten Aerosils (A-200 GF 91 III) führte erwartungsgemäß zu einer geringeren Ligandendichte ($1,9 \text{ pro nm}^2$). Bei den zum Vergleich in die Tabelle 1 mitaufgenommenen Literaturwerten (5) muß berücksichtigt werden daß das Aerosil thermisch nicht vorbehandelt war. Da bei den ausgeheizten Kieselsäuren sicher weniger Silanolgruppen auf der Oberfläche ($\sim 2,2 / \text{nm}^2$) vorhanden sind, deutet die vergleichbare Ligandendichte darauf hin, daß die Liganden nicht nur mit den Silanolgruppen reagieren. Dies zeigt auch die in der letzten Spalte der Tabelle 1 aufgeführte Zahl der Bindungen pro nm^2 . Als zusätzliche Oberflächengruppen zur Reaktion mit den Methoxygruppen des Liganden kommen gespannte Siloxanbrücken des SiO_2 in Betracht (20).

Tabelle 1 C, H, N - Analysen modifizierter SiO₂ Oberflächen ohne Methanolbehandlung

Substanz	% C	% H	% N	% 1 Bdg	% 2 Bdg	% 3 Bdg	% H ber	Lig/nm ²	Bdg/nm ²
A-200 GF 91 I	12,51	2,84	5,13		69,0	31,0	2,8	6,8	15,8
A-200 GF 91 II	7,24	1,73	3,09		55,7	44,3	1,6	3,5	8,6
A-200 GF 91 III	3,43	0,98	1,76	* 1		100	0,8	1,9	5,6
N-20 GF 92	12,74	2,20	1,67	* 2		100	2,2	4,5	13,4
N-20 SLM 50832	6,46	1,08	1,86	* 3	2,6	97,4	0,8	4,5	13,3
N-20 SLM 50841	8,74	1,62	1,32		86,2	13,8	1,5	3,5	7,5
A-200 GF 91 (*4)	7,95	2,12	3,2		79,7	20,3	1,8	4,0	8,7
A-200 GF 92 (*4)	9,57	2,43	1,25			100	1,6	2,9	8,8

* 1 es wurde um 0,34% zu wenig Kohlenstoff gefunden

* 2 es wurde um 0,14% zu wenig Kohlenstoff gefunden

* 3 die Substanz enthält Amingruppen; (SLM 50832 = Nitrilopropyltriethoxysilan)

* 4 Literatur-Werte (5)

II.2. C, H Analysen des mit Methanol behandelten Siliziumdioxids

Um die Reaktivität ausgeheizter Siliziumdioxidoberflächen zu verringern, wurde das thermisch vorbehandelte Aerosil in Methanol am Rückfluß gekocht (X.3.4.). Unter diesen Bedingungen kann erwartet werden, daß sich Methanol bevorzugt mit gespannten Siloxanbrücken und stark polaren Silanolgruppen umsetzt. (65) In Tabelle 2 sind die Analysenergebnisse aufgeführt.

Tabelle 2 C, H Analysen vom methoxylierten Siliziumdioxid

Probe	Kochzeit Std	% C	% H	% SiO ₂	-OCH ₃ / nm ²
A-200 MeOH	16	0,67	0,52	97,87	1,6
A-380 MeOH	6	0,88	0,48	96,35	1,3
A-380 MeOH	8	0,89	0,60	95,67	1,3
A-380 MeOH	1	0,46	0,42	96,96	0,7

Die Analysenergebnisse zeigen, daß sich relativ wenig Methoxygruppen, verglichen mit den Liganden (Tabelle 1), auf der Oberfläche des SiO₂ befinden. Die Oberflächen-Silanolgruppen (~ 2,2 pro nm²) sind demnach höchstens zu 50% methoxyliert worden. IR-Messungen (IV.2.) bestätigen das Vorhandensein von Silanolgruppen auf diesen Proben.

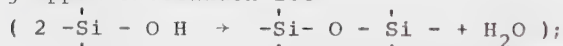
Für eine weitere Auswertung der Analysen wird angenommen, daß der gemessene Wasserstoffgehalt sich aus dem Wasserstoff der Methoxygruppen und der Silanolgruppen zusammensetzt. Aus dem Kohlenstoffgehalt läßt sich zunächst der zugehörige Wasserstoffgehalt berechnen:

$$\frac{\% C \cdot 3}{12} = \% H_M \text{ (Methoxy)} \quad (12)$$

Mit der Differenz aus gemessenem und berechnetem Wasserstoffgehalt der Methoxygruppen erhält man den Wasserstoffgehalt der Silanolgruppen:

$$\% H - \% H_M = \% H_S \text{ (Silanolgruppen)} \quad (13)$$

Zu zwei Mol H_S gehört ein Mol Sauerstoff der Silanolgruppen (O_S), da dieser Wasserstoff aus der Kondensation von Silanolgruppen entstanden ist



daher folgt der berechnete Sauerstoffgehalt O_S

$$\frac{\% H_S}{2} \cdot 16 = \% O_S \quad (14)$$

Der Sauerstoffgehalt läßt sich andererseits aus den Analysendaten direkt bestimmen:

$$\% O_R = 100 - \% C - \% H - \% \text{SiO}_2 \quad (15)$$

In Tabelle 3 sind die, aufgrund des Wasserstoffgehaltes H_S und anhand Gl (15), bestimmten, prozentualen Sauerstoffgehalte gegenübergestellt.

Mit Hilfe des Wasserstoffgehaltes H_S läßt sich der Wassergehalt bestimmen, der von den Silanolgruppen stammt; dieser Wert wird zu dem gemessenen SiO_2 Wert addiert, um das tatsächliche Gewicht des methoxylierten Siliziumdioxids zu erhalten:

$$\% H_S \cdot 9 + \% \text{SiO}_2 = \% \text{SiO}_2 \text{ korr.} \quad (16)$$

Wie in Gleichung (10) (II.1.) läßt sich nun die Zahl der Methoxygruppen / nm^2 (siehe Tabelle 2) berechnen. Weiterhin kann die Anzahl der Silanolgruppen (Mol / g) bestimmt werden.

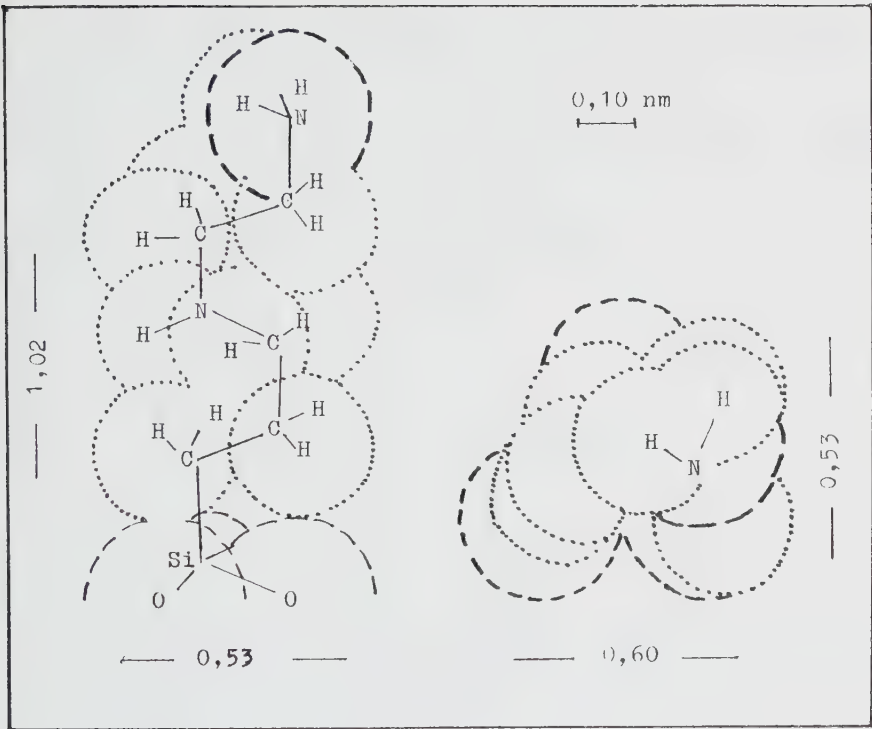


Abb. 1 Molekülmodell des (2-Aminoethyl)aminopropyl-Liganden
(GF 91)
(Van der Waals Radien nach (45, 46))

In Tabelle 3 ist dieser Wert, bezogen auf die Oberfläche, aufgeführt. Dieser Wert ist natürlich größer als es der Anzahl der Silanolgruppen an der Oberfläche entspricht, da bei der Verbrennungsanalyse (~ 1173 K) (Kondensation) die internen Silanolgruppen miterfaßt werden.

Tabelle 3 Silanolgruppengehalt methoxylierter Aerosile

Probe	% O _R	% O _S	* 1 Si-OH/nm ²
A 200 MeOH, 16 Std	0,94	2,82	9,9
A 380 MeOH, 6 Std	2,29	2,08	4,6
A 380 MeOH, 8 Std	2,84	3,02	6,7
A 380 MeOH, 1 Std	2,16	2,44	5,3

* 1 interne Silanolgruppen formal mitgerechnet

Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte des prozentualen Sauerstoffgehaltes zeigen innerhalb der Reihe der A-380 Proben Abweichungen von ~ 10%. Der große Unterschied dieser Werte für A-200 MeOH ist wahrscheinlich auf Adsorption von Wasser während des Umfüllens zurückzuführen. Zieht man von der Gesamtzahl der Silanolgruppen die Anzahl der Silanolgruppen, die sich auf der Oberfläche befinden (~ 2,2 / nm²) ab, so folgt, daß etwa 50% aller Silanolgruppen interne Gruppen sind. Eine Abschätzung durch Vergleich der IR-Spektren von deuteriertem und nicht deuteriertem Siliziumoxid (20) zeigt, daß dieser Wert zu hoch ist.

Angesichts der Ungenauigkeit der in Tabelle 3 berechneten Werte sollte das Ergebnis nur qualitativ gedeutet werden. Wie schon die geringe Anzahl der Methoxygruppen pro nm² (Tabelle 2) erkennen läßt, haben nur die reaktivsten Silanolgruppen und Siloxanbrücken mit Methanol reagiert. Da sich aufgrund des Wasserstoffgehaltes der methoxylierten Siliziumdioxide noch eine hohe Anzahl von Silanolgruppen auf der Oberfläche befindet, wird angenommen, daß sich Methanol unter diesen Reaktionsbedingungen (X.3.4.) bevorzugt mit gespannten Siloxanbrücken umsetzt.

II.2.1. C, H, N Analysen modifizierter, mit Methanol behandelter Siliziumdioxid-Oberflächen

Die Ergebnisse der Elementaranalyse modifizierter Siliziumdioxide mit Methanolbehandlung sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Bei den angegebenen prozentualen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalten sind die entsprechenden Werte der methoxylierten Oberfläche bereits abgezogen. Hierbei wird angenommen, daß die Alkoxygruppen der Liganden nicht mit Methoxygruppen der Oberfläche reagieren.

Betrachtet man die Analysenergebnisse und die Herstellungsbedingungen (Experimenteller Teil X), so ergibt sich folgendes: die Zahl der Liganden an der Oberfläche hängt von der Umsetzungszeit, dem Lösungsmittel und dem Methoxylierungsgrad ab. Der Einfluß des Lösungsmittels, in dem die Umsetzung des Siliziumdioxids mit dem Alkoxysilan durchgeführt wird, bei den Proben A-380 GF 91 I und A-380 GF 91 III besonders deutlich. Der Methoxylierungsgrad ist für I und III etwa gleich groß (Tabelle 2). Die Modifizierung wurde bei A-380 GF 91 I in Toluol (3 h), bei A-380 GF 91 III in Methanol (5 h) durchgeführt. Trotz kürzerer Umsetzungszeit wurde in Toluol eine um ca. 70% höhere Ligandendichte erzielt. Der Einfluß der Methanolvorbehandlung zeigt sich bei den Proben A-380 GF 91 III und A-380 GF 91 II.

Der etwa halb so große Gehalt an Methoxygruppen (Tabelle 2) der Probe A-380 GF 91 II, führte zu einer höheren Ligandendichte (~ 70%) bei der Modifizierung. Die Proben A-380 GF 91 II und A-380 GF 91 0 wurden nach dem gleichen Verfahren umgesetzt. Das Siliziumdioxid wurde 2 h mit Methanol behandelt und anschließend wurde 4 h bzw. 3 h in Methanol mit dem Liganden umgesetzt. Die erhaltenen Ligandendichten 1,9 bzw. 1,7 Liganden / nm² sind vergleichbar. Das Trägermaterial der A-380 GF 91 0 Probe wurde nicht thermisch vorbehandelt. Die deshalb größere Zahl an Silanolgruppen führte aber nicht zu einer höheren Ligandendichte verglichen mit der bei 300° C ausgeheizten Probe. Dies läßt die Vermutung zu, daß die stark polaren Silanolgruppen beim Ausheizen die reaktiven Siloxanbrücken bilden. Durch die Methanolbehandlung werden sowohl die polaren Silanolgruppen, als auch die gespannten Siloxanbrücken methoxyliert, so daß in beiden Fällen etwa gleich viele Silanolgruppen für die Umsetzung mit Liganden zur Verfügung stehen. Die beiden A-380 GF 92 Proben wurden unter gleichen Bedingungen mit dem Cyclohexylaminliganden modifiziert. Die Analysenergebnisse zeigen, daß vergleichbare Ligandendichten erreicht werden.

Tabelle 4 C, H, N Analysen modifizierter SiO₂-Oberflächen mit Methanolvorbehandlung

Substanz	% C	% H	% N	% 1-Bdg	% 2-Bdg	% 3-Bdg	% H ber.	Lig/ nm ²	Bdg/ nm ²	Gesamt Bdg/nm ² (mit Methoxygr.)
A-200 GF 91 IV	4,27	1,13	1,69	-	89,5	10,5	0,95	1,8	3,8	5,5
A-200 GF 91 V	3,53	0,91	1,54	-	34,9	65,1	0,77	1,6	4,4	5,12
A-380 GF 91 I	6,74	1,86	2,75	-	71,9	28,1	1,49	1,9	4,4	5,8
A-380 GF 91 II	5,64	1,64	2,76	* 1		100	1,28	1,9	5,7	6,4
A-380 GF 91 III	4,03	1,33	1,65	-	69,9	30,1	0,89	1,1	2,5	3,9
A-380 GF 91 O	4,63	1,42	2,45	* 2		100	1,14	1,7	5,0	5,7
A-380 GF 92 I	6,50	1,47	0,82	-	24,8	75,2	1,10	1,1	3,0	3,7
A 380 GF 92 II	6,29	1,47	0,87	* 3		100	1,12	1,2	3,5	4,2
A 380 SLM 50832	3,15	0,87	0,83		21,4	78,6	0,42	1,1	3,0	3,7

- * 1 es wurde um 2,7% zuwenig Kohlenstoff gefunden
 * 2 es wurde um 0,62% zuwenig Kohlenstoff gefunden
 * 3 es wurde um 0,42% zuwenig Kohlenstoff gefunden

II.2.2. Zusammenfassung der C, H, N Analysen

Die Auswertung der Analysen der modifizierten Siliziumdioxide ist etwas schwieriger als bei stöchiometrischen Verbindungen. Bedingt durch das Analysenverfahren (Verbrennung in Sauerstoffstrom bei ~ 1173 K), kondensieren auch interne Silanolgruppen unter Abspaltung von Wasser. Daher kann der Analysenwert des prozentualen Wasserstoffgehaltes nicht direkt auf die Liganden bezogen werden. Bei den Trialkoxysilanen kann die Bindung zur Oberfläche im Prinzip mit 1, 2 oder 3 Bindungen erfolgen. Damit bleibt nur der Stickstoffgehalt als Maß für die Anzahl der Liganden.

Die C, H Analysen sind auf 0,1% und die Stickstoffbestimmungen auf 0,3% (absolut) genau. Da bei der Auswertung vom Stickstoffgehalt ausgegangen wird, ergeben sich für die berechneten Kohlenstoffwerte Fehler in Abhängigkeit vom C/N Verhältnis des Liganden, z.B. von 0,7 bis 1% für den Diaminliganden GF 91. Daher sollte die berechnete Zahl der Bindungen pro Ligand nicht überbewertet werden. Insgesamt läßt sich aus den Analyseergebnissen jedoch schließen, daß die überwiegende Anzahl der Liganden mit zwei oder drei Bindungen gebunden ist

Eine in der Literatur (21) beschriebene Methode zur Bestimmung der Amingruppen durch Titration, wurde auf modifiziertes Aerosil angewandt. Bei einem Versuch, die Aminogruppen des A-380 GF 91 II auf analoge Weise zu bestimmen, wurde ein pH Meter zur Messung benutzt. Der sehr flache Verlauf der Titrationskurve ließ keine Auswertung zu. Dies ist vermutlich auf Adsorption der Salzsäure an der Oberfläche zurückzuführen.

Der Vergleich der Analysendaten der modifizierten Siliziumdioxide mit und ohne Methanolbehandlung zeigt eine deutliche Abnahme der Ligandendichte nach der Methoxylierung. Die hohe Ligandendichte ($3-5/\text{nm}^2$) (vergl. Tabelle 1) auf nicht mit Methanol behandeltem Siliziumdioxid läßt vermuten, daß bei

diesem Herstellungsverfahren Kondensationsreaktionen der Liganden untereinander auftreten. Bei einer mit Nitril-Liganden modifizierten Probe (N-20 SLM 50832) wurden IR-spektroskopisch N-H Schwingungen nachgewiesen. Dies zeigt, daß es Silanolgruppen auf der Oberfläche gibt, die sauer genug sind um Nitrilgruppen zu hydrolisieren. Diese Reaktivität der Siliziumdioxid-Oberflächen wird durch die Methanolbehandlung verringert. Die Ligandendichten auf methoxylierten Siliziumdioxiden (vgl. Tabelle 4) betragen etwa 1 - 2 Liganden pro nm^2 . Berücksichtigt man dazu noch die Zahl der Methoxygruppen, so erhält man ca. 4 - 6 Bindungen pro nm^2 ; eine Zahl die darauf hinweist, daß auch Siloxanbrücken zur Bindung beitragen.

II.3. Analyse der Metallgehalte von heterogenisierten Cu- und Ni-Komplexen

Die Metallgehalte der Proben wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Messungen wurden von der Süd-Chemie AG, Moosburg und vom Arbeitskreis Prof. Beck, chemisches Institut der Universität München, durchgeführt. Der Aufschluß der im Exsikkator getrockneten Proben erfolgte mit Flußsäure (43). Die jeweiligen Metallgehalte sind im experimentellen Teil (X) und in Tabelle 5 für die heterogenisierten Komplexen aufgeführt.

II.3.1. Auswertung der Metallgehaltsanalysen

Die prozentualen Gehalte an Metall und Stickstoff der heterogenisierten Komplexe können nicht unmittelbar miteinander korreliert werden, da sich auf den Oberflächen der modifizierten Siliziumdioxide H-Brücken gebundenes Wasser (IV, V) befindet. Weiterhin enthalten auch die Metallkomplexe noch Wassermoleküle in der Koordinationssphäre (VI). Der Gewichtsverlust der Komplexe beim Erhitzen wurde gravimetrisch (III) bestimmt.

Eine Untersuchung des A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) mittels temperaturprogrammierter Desorption (66) bestätigte, daß der Gewichtsverlust auf desorbierendes Wasser zurückzuführen ist (s. Kap. III).

In Tabelle 5 sind die Analysendaten sowie die Ligand zu Metallion Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 5 Analysendaten heterogenisierter Komplexe

Probe		% Metall	% H_2O	% N	Liganden pro Ion
A-200 GF 91 I	CuCl_2	4,56	3,83	5,13	2,2
A-200 GF 91 II	CuCl_2	2,05	2,81	3,04	3,1
A-200 GF 91 III	CuCl_2	0,98	2,10	1,76	3,9
A-380 GF 91 II	CuCl_2 (blau)	2,09	3,08	2,76	2,8
A-380 GF 91 II	CuCl_2 (viol)	1,55	2,72	2,76	3,8
A-380 GF 92 I	CuCl_2	1,21	2,30	0,82	2,9
A-200 GF 91 I	NiCl_2	3,81	3,12	5,13	2,5
A-200 GF 91 II	NiCl_2	1,88	2,59	3,04	3,2
A-200 GF 91 III	NiCl_2	0,86	1,82	1,76	4,1
A-380 GF 91 I	NiCl_2	1,72	2,11	2,75	3,1
A-380 GF 92 I	NiCl_2	1,14	1,88	0,82	2,9

Zur Berechnung der Anzahl der Liganden pro Metallion wurde von 100 Gewichtsprozent des heterogenisierten Komplexes der Gewichtsanteil des Metallchlorids und des Wassers abgezogen. Aus dem verbleibenden Anteil wurde mit dem prozentualen Stickstoffgehalt (I) die Molzahl der Liganden bestimmt.

Bei den (2-Aminoethyl)-aminopropyl-Liganden (GF 91) ist zu berücksichtigen, daß pro Ligand zwei Amingruppen vorhanden sind. Daher stehen bei den GF 91-Komplexen 4 bis 8 Amingruppen pro Metallion zur Verfügung. Geringer ist dieses Verhältnis bei dem Cyclohexylaminopropyl-Liganden mit 2,9 pro Metallion. Die Anzahl der Liganden pro Ni (II)-Ion ist geringfügig größer als bei den entsprechenden Kupferkomplexen. Dies spiegelt die etwas größere Komplexbildungskonstante für Cu II-Amin-Komplexe wider (Irving-Williams-Reihe) (31, 34). Da bei der Herstellung der heterogenisierten Komplexe mit gesättigter Metallchloridlösung (X.4.1.) ein hoher Überschuß an Cu- bzw. Ni-Ionen pro Amingruppe vorlag, könnte man erwarten, daß bevorzugt Komplexe mit 1 bis 2 Amingruppen pro Ion entstehen (31). Speziell im Fall des Cu (II) ist eine sechsfach Koordination mit Amingruppen energetisch ungünstiger (31, 36) als eine vierfach Koordination. Dies macht es wahrscheinlich, daß nicht alle Aminliganden der Oberfläche an Metallionen koordiniert sind.

III. Desorptionsmessungen

III.1. Apparatur

Das evakuierbare Wägesystem, mit magnetisch kompensierter Waage (Fabrikat Sartorius) ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben (49). Für den elektrisch beheizbaren Ofen wurde eine programmgesteuerte Regelung entwickelt, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

Die Messung der Temperatur des Ofens erfolgt mit einem Ni/CrNi Thermoelement in der Nähe der Heizwicklung. Die Thermospannung wurde mit einem Digitalmultimeter (Alfa 4000) auf 1/100 mV genau gemessen. Dieser Meßwert wurde von einem Mikroprozessor übernommen und mit den vorgegebenen Werten verglichen. Die Steuerung des Heizstroms erfolgte über einen 16 A Triac mit Pulspaket-Ansteuerung. Dabei wurde das Verhältnis der An-Aus-Zeit in 256 Schritte unterteilt, so daß eine quasi-Teillastregelung gegeben war. Probelaufe zeigten, daß die geregelte Temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit (~ 1 Grad) nicht vom Sollwert abwich. Eine Skizze des Systems und eine Programmbeschreibung ist im Anhang aufgeführt. Weiterhin war es mit diesem programmierten Temperatur-Regelsystem möglich, lineare Temperaturprogramme ablaufen zu lassen. Nach Eingabe der Zeiteinheit (min. 1 sec) und Anstiegsgröße (min. 0,01 mV) erhöhte das Programm fortlaufend den geregelten Sollwert bis zum vorgegebenen Endwert. Damit konnte das Wägesystem für thermogravimetrische Messungen benutzt werden.

III.1.1. Durchführung der Messungen

Die thermogravimetrischen Versuche wurden mit einem Temperaturanstieg von 1 Grad pro Minute gefahren. Das Wägesystem war bei diesen Versuchen nach außen geöffnet, so daß sich die Proben

unter Atmosphärendruck befanden. Bei den Messungen ergab sich eine apparative Schwierigkeit: ab 360 K verursachten Konvektionsströmungen ein Schaukeln des Probengefäßes, was zu schnellen Zitterbewegungen des Schreibers führte. Zur Auswertung wurde die Mittellinie der verrauschten Schreiberkurve verwendet.

III.2. Temperatur-Gewichtskurve an Siliziumdioxid

In Abb. 2 ist der Verlauf der Temperatur-Gewichtskurve des Trägermaterials A-380 (X.1.) wiedergegeben. Eine Regressionsrechnung für 8 Punkte dieser Kurve (44) zeigt, daß sich die Kurve durch eine e-Funktion darstellen läßt: $y = 11,2 - 430 \cdot \exp(-0,0124 \cdot x)$, mit $y = \% \text{ Gewichtsverlust}$, $x = \text{Temperatur (K)}$.

Dies bestätigt den Eindruck, daß die Kurve monoton verläuft. Physikalisch gesehen, bedeutet der stufenlose Übergang von der Desorption des adsorbierten Wassers bis zur Desorption des, durch Kondensation von Silanolgruppen gebildeten Wassers, daß es eine Vielfalt unterschiedlich stark gebundener Wassermoleküle auf der Oberfläche gibt. Dies gilt entsprechend für die Möglichkeit der Kondensation von Silanolgruppen.

III.3. Thermogravimetrische Untersuchungen von heterogenisierten Komplexen

In Abb. 3 ist der Verlauf der Temperatur-Gewichtsverlustkurve des Kupferkomplexes A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) und in Abb. 4 des Kupferkomplexes A-380 GF 91 II CuCl_2 (viol) wiedergegeben. Die beiden Proben unterscheiden sich durch verschiedene Kupfergehalte (X.4.5., X.4.6.). Die beiden TG-Kurven dieser Kupfer-

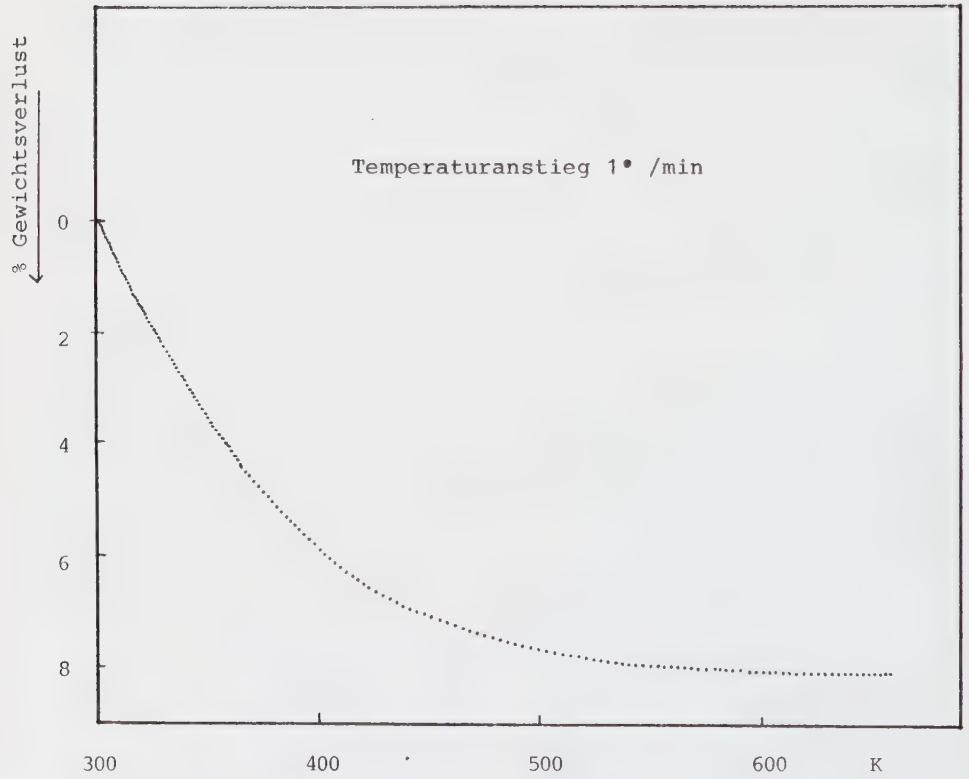


Abb. 2 Thermogravimetrische Messung von A-380 (bei 970 mbar)

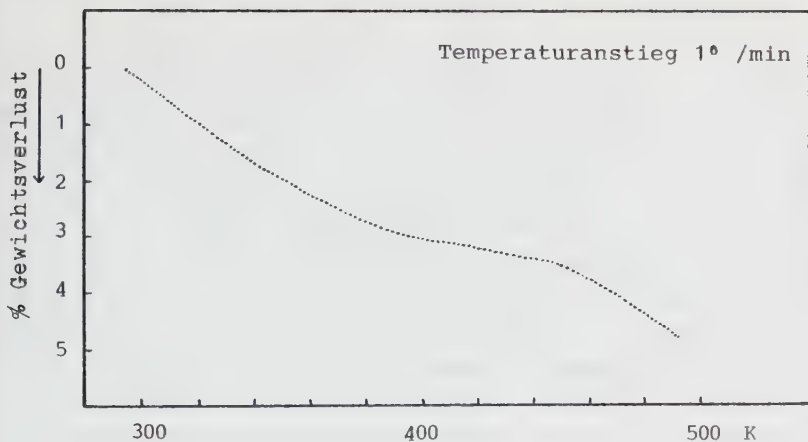


Abb. 3 Thermogravimetrische Messung von A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) (bei 970 mbar)

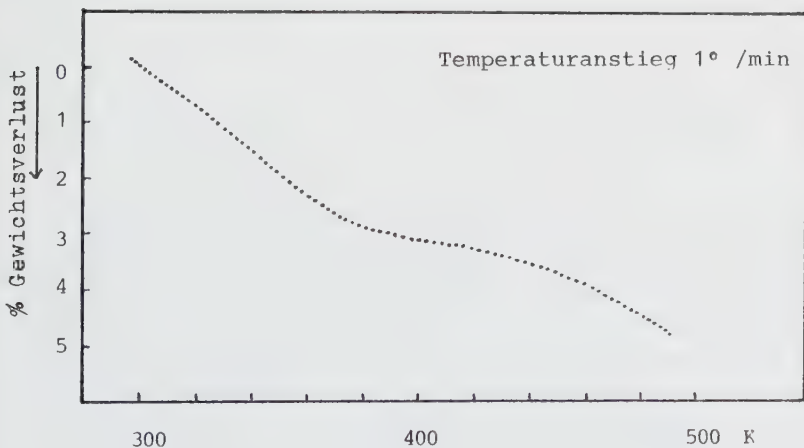


Abb. 4 Thermogravimetrische Messung von A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett) (bei 958 mbar)

komplexe haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Nach einem kontinuierlichen Gewichtsverlust von Raumtemperatur bis ca. 380 K verlangsamt sich die Gewichtsabnahme. Dies läßt vermuten, daß der überwiegende Teil des H-Brücken gebundenen Wassers (vgl. V.3.2.) desorbiert ist. Die heterogenisierten Kupferkomplexe haben bei dieser Temperatur (unter Atmosphärendruck) noch ihre blaue Farbe. Eine Farbänderung nach grün (vgl. VI.3.3.) tritt erkennbar erst bei 420 K auf. Dem Verlauf der TG-Kurve nach beginnt die Desorption von komplex gebundenem Wasser allerdings schon bei etwa 380 K und endet bei 460 K. Die bei höheren Temperaturen wieder zunehmende Gewichtsabnahme dürfte auf eine beginnende Zersetzung bzw. Oxidation der Liganden zurückzuführen sein, da die Proben nach der Messung eine braune Färbung angenommen hatten.

Gegenüber den Kupferkomplexen verläuft die TG-Kurve des Nickel-Komplexes A-380 GF 91 I NiCl_2 ohne eine deutliche Änderung der Steigung. Daher läßt sich bei dieser Probe keine Unterscheidung zwischen über Wasserstoffbrücken und komplex gebundenem Wasser erkennen (Abb. 6).

III.4. Temperaturprogrammierte Desorption an einem heterogenisierten Kupferkomplex

Das TPD-Experiment mit dem heterogenisierten Kupferkomplex A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) (X.4.6.) wurde im Arbeitskreis durchgeführt. Eine Beschreibung der Anlage ist in (47) gegeben. Die GC-MS-Kopplung ermöglicht die qualitative Verfolgung der von der Probe desorbierten Moleküle bzw. Molekülbruchstücke. In Abb. 6 ist der Verlauf der Konzentrations/Temperaturkurven dargestellt. Die Kurven sind so dargestellt, daß ihre jeweils größte Höhe gleich 100% entspricht. Bis 540 K verläuft die Kurve 2 (Masse 18) des desorbierten Wassers parallel mit der Kurve 1 des WLD. Der stetige Anstieg weist keine Schulter auf, wie es vom Verlauf der TG-Kurve (Abb. 3) zu erwarten gewesen wäre. Bei 480 K durchläuft die Kurve des desorbierten Wassers

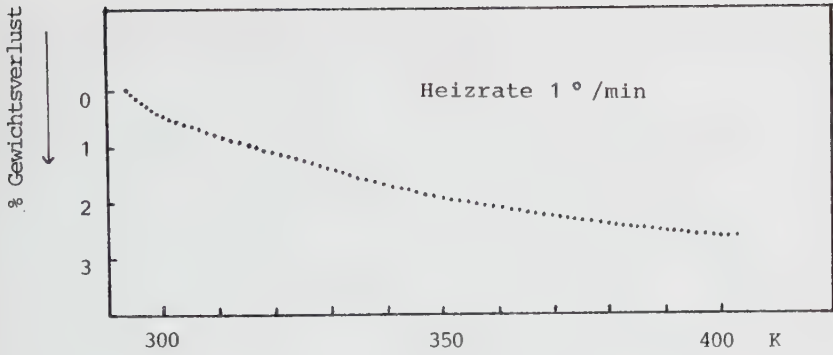


Abb.5 Thermogravimetrische Messung von A-380 GF 91 I NiCl_2
(961 mbar)

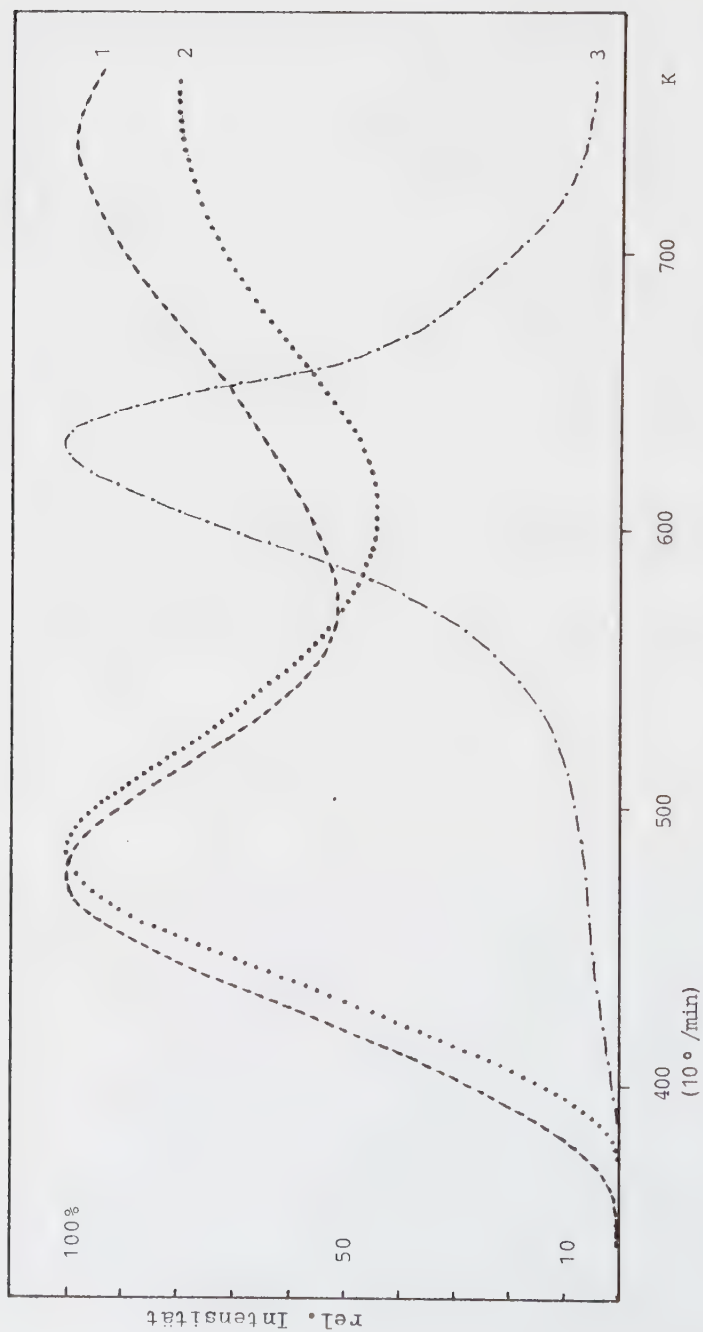


Abb. 6 TPD von A-380 GF 91 II CuCl₂ (blau); WLD : (1); H₂O : (2); CO₂ : (3)

ein Maximum, danach nimmt die Konzentration des Wassers im Gasstrom bis 620 K ständig ab. Durch Vergleich mit der TG-Kurve (Abb. 3 kann man schließen, daß der Anstieg bis 480 K auf Wassermoleküle von der Oberfläche und den Kupferkomplexen zurückzuführen ist. Die Menge des von der Probe desorbierten Wassers nimmt zwischen 480 und 620 K laufend ab. Dieses Wasser entstand wahrscheinlich aus der Reaktion der Liganden mit Sauerstoffspuren im Heliumstrom der TPD Anlage. Der erneute Anstieg der Kurve 2 bei 620 K wird durch Kondensation von Silanolgruppen aus dem Trägermaterial A-380 verursacht, da das Siliziumdioxid nur bis 573 K ausgeheizt war.

Die Kurve 3 (Masse 44) des CO_2 beginnt bei relativ niedriger Temperatur (390 K). Möglicherweise handelt es sich hierbei um CO_2 , das von basischen (2-Aminoethyl) aminopropyl-Liganden aus der Luft adsorbiert wurde. Das Maximum der CO_2 -Kurve liegt bei 627 K an etwa der gleichen Stelle der Temperaturskala wie das Minimum der H_2O Kurve. Dies ist wahrscheinlich durch die Oxidation der Liganden durch Sauerstoffspuren im Heliumstrom bedingt. Die Oxidation bei Sauerstoffunterschluß führt zunächst zur Bildung von kohlenstoffreichen Verbindungen, die anschließend zu CO_2 oxidiert werden.

IV. IR-spektroskopische Untersuchungen im Grundschwingungsbereich

IV.1. Apparatur

Zur Aufnahme der Transmissionsspektren wurde eine im Arbeitskreis entwickelte Kuvette benutzt, die es ermöglicht, die Probe auszuheizen sowie Desorptions- und Adsorptionsversuche durchzuführen. Kuvette und zugehöriger Aufbau wurden bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben (23, 24).

Das Infrarotspektralphotometer war ein Gerät Typ 225 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen. Als Strahlungsempfänger waren Thermoelemente, bzw. ein Golaydetektor eingebaut.

Die spektrale Spaltbreite betrug bei 4.000 cm^{-1} 3 bis 4 Wellenzahlen; bei 3.000 cm^{-1} 2 bis 3 Wellenzahlen. Im Bereich unter 3.000 cm^{-1} war die spektrale Spaltbreite stets kleiner als 3 cm^{-1} . Die Registriergeschwindigkeit betrug 1 cm^{-1} pro s.

Die Spektren wurden im Grundschwingungsbereich zwischen 4.000 cm^{-1} und 200 cm^{-1} aufgenommen. Intensitätsverluste durch Streustrahlung wurden im Vergleichsstrahl durch eine Jalousieblende kompensiert. Im Bereich unter 2.000 cm^{-1} wurde bei der Messung von modifizierten Aerosilen zur Kompensation des Untergrundes ein SiO_2 -Preßling in den Vergleichsstrahl gebracht.

IV.1.1. Meßmethode

Um die pulverförmigen Proben zu untersuchen wurden Preßlinge hergestellt. Dieses Verfahren wurde von Meye (25) ausführlich beschrieben. Die Preßdrucke betrugen zwischen 60 und 100 kp/cm^2 . Das Flächengewicht der Preßlinge lag zwischen 15 und 20 mg/cm^2 .

IV.2. Mit Methanol behandeltes Siliziumdioxid

Abb. 7 zeigt die Spektren eines bei 300°C ausgeheizten mit Methanol behandelten Siliziumdioxidpreßlings bei verschiedenen Wasserdampfdrucken. Die Bande bei 3745 cm^{-1} wird der OH-Streckschwingung ungestörter isolierter und geminaler Oberflächensilanolgruppen zugeordnet (26, 27). Zu kleineren Wellenzahlen folgt dieser Bande ein Bereich starker Absorption, der von H-Brücken gebundenen OH-Schwingungen herrührt. Die Breite dieses Bereiches nimmt erwartungsgemäß mit kleinerem Wasserdampfdruck ab. Die Bande bei 2958 cm^{-1} , mit Schulter bei 2995 cm^{-1} und die Bande bei 2857 cm^{-1} werden der antisymmetrischen und der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung zugeordnet. Dies entspricht den CH Schwingungsfrequenzen, für Si-O-CH_3 Gruppen an der Oberfläche (20, 28, 62).

Die Bande der ungestörten Silanolgruppen bei 3745 cm^{-1} tritt bei höheren Wasserdampfdrucken deutlicher hervor. Bei 0,1 mbar pH_2O ist die Bande bei 3745 cm^{-1} nicht mehr als einzelne Bande zu erkennen, da der Absorptionsbereich der H-Brücken direkt anzuschließen scheint (Abb. 7). In Abb. 8 ist daher der gespreizt aufgenommene Bereich von 3750 bis 3700 cm^{-1} dargestellt. Es zeigt sich, daß bei höherem Wasserdampfdruck (10 mbar) Banden bei 3738 und 3718 cm^{-1} an Intensität verlieren. Morrow (63) ordnet Banden bei 3741 cm^{-1} und 3720 cm^{-1} Silanolgruppen zu, die durch Rehydroxylierung eines bei 860°C ausgeheizten SiO_2 neu entstanden sind. Diese Silanolgruppen entstehen durch Reaktion des Wassers mit gespannten Siloxanbrücken. Die Bande bei 3720 cm^{-1} wird (neuen) Silanolgruppen zugeordnet, die über H-Brücken zu benachbarten Silanolgruppen gebunden sind.

Eine Neubildung von Silanolgruppen an der SiO_2 Oberfläche ist auch durch Reaktion von gespannten Siloxanbrücken mit Methanol möglich (20). Hierbei würde jeweils eine Silanolgruppe und eine Methoxygruppe entstehen. Vermutlich werden die Silanolgruppen, zu denen die Absorptionsfrequenzen gehören, durch adsorbierte Wassermoleküle beeinflusst.

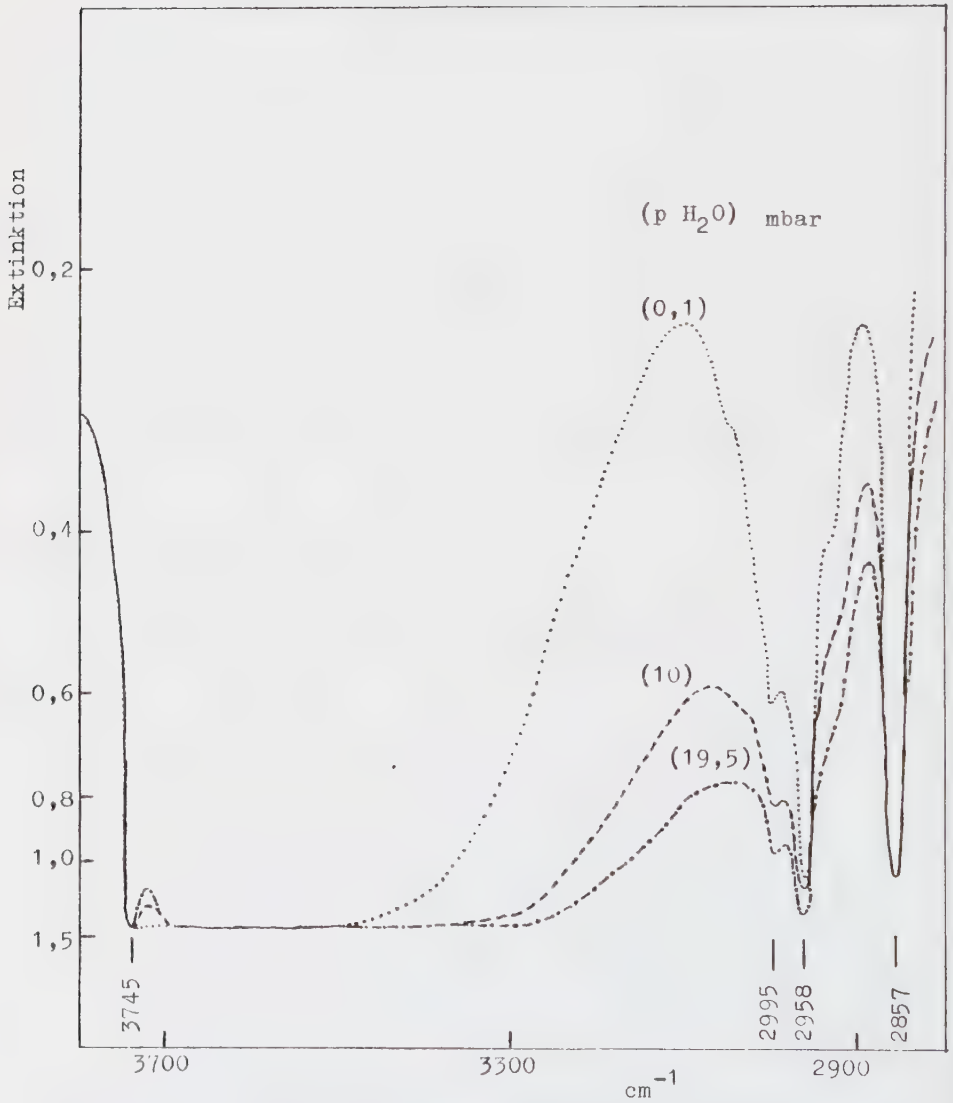


Abb. 7 : IR-Spektrum von A-380 MeOH II bei verschiedenen Wasserdampfdrucken

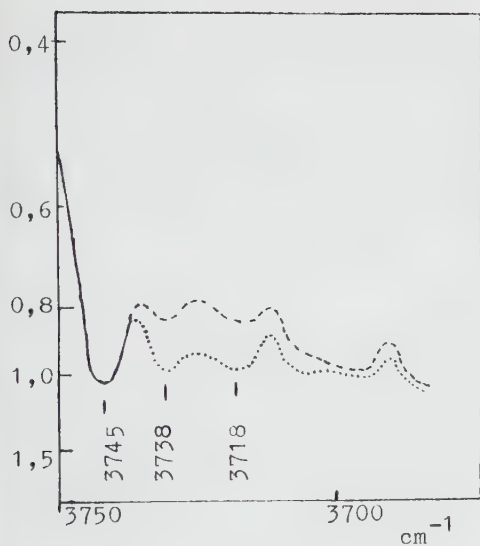


Abb. IR-Spektrum von
A380-MeOH II im Bereich von
3750 bis 3700 cm⁻¹

.... 0,1 mbar H₂O

---- 10 mbar H₂O

Weitere Banden im nicht dargestellten Bereich unter 2500 cm^{-1} liegen bei 1860 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} . Da die Spektren mit einem Kompensationspreßling aufgenommen wurden, sind diese Banden vermutlich auf unterschiedliche Mengen an adsorbiertem Wasser zurückzuführen. Außerdem wird auf dem Untergrundspektrum die Bande der CH_3 -Deformationsschwingung bei 1455 cm^{-1} (29, 62) gefunden.

IV.3. IR- und Raman-Spektren der Liganden

Die Aufnahme der Referenzspektren, der destillierten Alkoxy-silane (Tab. 6, 7, 8) erfolgte zwischen NaCl - Platten. Die Ramanspektren wurden mit einem Laser Raman Spektrophotometer von Cary Instruments (Modell 82) aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Argonionen Laser (Spectra-Physics Model 165). Für alle Messungen wurde eine grüne Linie mit der Wellenzahl $19429,0\text{ cm}^{-1}$ benutzt. Zur Messung der Flüssigkeiten wurden Probenröhrchen aus Pyrex-Glas verwendet (30).

Die in den Tabellen 6 - 16 aufgeführten Intensitätsbezeichnungen reichen von vvw (very, very weak) bis vs (very strong); weiterhin werden breite Banden mit b bzw. vb und Schultern mit sh indiziert (30).

Tabelle 6

IR, Raman-Banden von (2-Aminoethyl)amino-
propyl-trimethoxysilan (GF 91)

(IR)		(Ra)		Zuordnung
Wellenzahl (cm ⁻¹)		Wellenzahl (cm ⁻¹)		
3375	w - m	3380	s	v (N-H) asym
3310	w - m	3310	s	v (N-H) sym
2930	vs	3000		v (C H) asym
2840	vs	2780	} vs, b	v (C H) sym
1600	w, b	1590	s, b	δ (N H ₂)
1455	m, b	1480		δ (CH ₃), δ (NH)
1408	w	1440	} v, s, b	
1340	w, b	1350	vs	
1300	w	1305	vs	
1190	vs	1250		v (CH ₃) O
1080	vs, b	1000	} vs, b	v (CO), v (CN)
1015	sh	920		
870	sh	730	} vs, b	
815	s, b			δ (N H ₂)
780	sh			
675	w	675	vs, sh	
640	w	640	vs, sh	

Tabelle 7

IR, Raman-Banden von Cyclohexylaminopropyl-
trimethoxysilan (GF 92)

IR Wellenzahl (cm^{-1})	Ra Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3300 vw, b	3305 m-s	ν (N H)
2920 vs	2940 vs	ν (C H ₂) asym
	2890 m	
2850	2853 s	ν (C H ₂) sym
2830 vs	2840 vs	
	2807 s, sh	
2650 vw	2663 m	
	2600 w	
1460 sh	1461 sh	
1445 m	1440 vs	δ (C H ₃), δ NH
1405 vw	1409 w-m	
1360 w	1344 w-m	
1340 w	1299	
1280 vw	1287 w-m	
1250 vw	1257 m-s	
1235 vw	1240 sh	
1185 m	1192 w	ν (C H ₃) O
	1141 w-m	
	1094 sh	
1085 s, b	1080 w-m	ν (C O), ν (C N)
	1048 sh	
	1029 s	
875 w	881 vw, b	
865 w	841 s	
815 m, b		
780 sh	790 vs	C-C Cyclohexan, (breathing)
	640 vs	
	605 s	

Tabelle 8 IR, Raman-Banden von Nitrilopropyltriethoxysilan
(SLM 50832)

IR		Ra		Zuordnung
Wellenzahl (cm ⁻¹)		Wellenzahl (cm ⁻¹)		
2945	vs	2942	vs	ν (C H ₂) asym
2920	sh	2923	sh	
2890	sh	2887	s	
2842	vs	2839	vs	ν (C H ₂) sym
2245	m	2247	s	ν (C ≡ N)
1735	w			
1455	m	1455	w	δ C H ₂
1425	m	1424	w	δ C H ₂
1415	sh			
1345	w			
1280	sh			
1245	m			
1190	vs			
1135	sh			
1080	vs			ν (CO)
1045	sh			
1038	sh			
993	w			
970	sh			
955	sh			
925	vw			
862	m	869	vw	ν (C H ₃)
835	sh	838	vvw	ν (C H ₃)
815	vs			
795	sh			
770	s			
		642	m	

IV.4. Mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) modifiziertes SiO_2

IV.4.1. A-200 GF 91 III

In Tab. 9 ist das IR-Spektrum des mit GF 91 modifizierten SiO_2 Preßlings (X.3.3.) tabelliert. Der Preßling wurde in der auf 10^{-2} mbar evakuierten Kuvette bei 353 K getrocknet.

Tabelle 9 IR-Spektrum von A-200 GF 91 III

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3730 m, sh	v (SiO-H) isol
3630 m	v (SiO-H) intern
3375 s	v (N-H) a
3310 s	v (N-H) s
2920	v (C H)
2800 } vs, b	
1865 s, b	SiO_2
1665 m	SiO_2
1600 m	δ (N H ₂)
1460 m	δ (C H ₂) a
1410 sh	δ (C H ₂) s

Das IR-Spektrum des A-200 GF 91 III weist bei 3730 cm^{-1} eine Schulter auf. Sie wird der isolierten Silanol-Streckschwingung zugeordnet, die bei unbehandeltem und mit Methanol modifiziertem SiO_2 bei 3745 cm^{-1} auftritt. Die Intensität dieser Bande ist allerdings gegenüber der Intensität der Bande der internen Silanolgruppen bei 3630 cm^{-1} stark verringert, verglichen mit den Spektren des reinen SiO_2 (20). Die Banden der symmetrischen

und antisymmetrischen N-H Streckschwingungen treten gegenüber dem Flüssigkeitsspektrum in ihrer Lage unverändert auf. Der Bereich der N-H Streckschwingungen ist aber zu kleineren Wellenzahlen stark verbreitert, so daß die Absorption zu kleineren Wellenzahlen hin bis in das Gebiet der CH-Streckschwingungen stark bleibt.

Als weiterer Nachweis für die Anwesenheit von Liganden können die Banden der N-H und C-H Deformationsschwingungen bei 1600 cm^{-1} bzw. 1460 cm^{-1} herangezogen werden. Ihre Lage erscheint gegenüber dem Flüssigkeitsspektrum unverändert. Im Vergleich mit der Bande des flüssigen Liganden, ist die Breite der N-H Deformationsschwingung deutlich verringert.

IV.4.2. Der Kupferkomplex A-200 GF 91 III CuCl_2

Tabelle 10 IR-Spektrum von A-200 GF 91 III CuCl_2 hyd

Wellenzahl (cm^{-1})		Zuordnung
3730	sh	v (SiO-H) isoliert
3660	} vs, vb	v (O-H), (N-H) intern, Brücken
3040		
2940	vs	v (C H ₂) a
2890	vs	v (C H ₂) s
1865	s	SiO ₂
1635	s	SiO ₂
1592	vs	δ (N H ₂)
1455	s	δ (C H ₂) a
1412	sh	δ (C H ₂) s

Das IR-Spektrum des exsikkatortrockenen Preßlings (vgl. X.4.3.) weist im Bereich von 3660 bis 3040 cm^{-1} starke Absorption, bedingt durch brückegebundenes H_2O auf. Ein weiterer Unterschied zum "trockenen", modifizierten Trägermaterial ist die Lage der NH_2 Deformationsschwingung, die um 8 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben erscheint (vgl. Tab. 9). Derselbe Preßling wurde in der Küvette bei 361 K und 10^{-2} mbar über Nacht getrocknet. Hierbei änderte sich die Farbe des heterogenisierten Komplexes von blau nach grün (vgl. VI.3.2.). Im IR-Spektrum verringert sich die Absorption im Bereich über 3040 cm^{-1} und es lassen sich Strukturen erkennen. Bei 3640 cm^{-1} tritt als breite Schulter die Bande der internen Silanolgruppen auf. Die N-H Streckschwingungen erscheinen als nicht aufgelöste Bande im Bereich von 3360 bis 3240 cm^{-1} . Der Schwerpunkt dieser Bande ist gegenüber dem Mittel der ν (N H) asym. und sym. Banden des nicht komplexierten Liganden um ca. 40 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Im Bereich der N H Deformationsschwingung führt die Trocknung zu einer Verschiebung dieser Bande nach 1605 cm^{-1} . Sie liegt damit um 13 cm^{-1} höher als im hydratisierten Zustand des Komplexes und um 5 cm^{-1} höher als im nicht komplexierten Liganden.

IV.4.3. A-380 GF 91 II

Tabelle 11 IR-Spektrum von A-380 GF 91 II

Wellenzahl (cm^{-1})		Zuordnung
3730	sh	v Si (O H) isoliert
3660	s	v Si (O H) intern
3375	s	v (N H ₂) a
3315	s	v (N H ₂) s
2940	vs	v (C H ₂) a
2860	vs	v (C H ₂) s
1860	m s	Si O ₂
1660	m s	Si O ₂
1600	m s	δ (N H ₂)
1462	m	δ (C H ₂) a
1455	m } dubl	
1410		δ (C H ₂) s

Das IR-Spektrum des modifizierten Aerosil A-380 weist die gleichen Banden auf wie das modifizierte A-200 GF 91 III. Der A-380 GF 91 II Preßling wurde in der Küvette bei 10^{-2} mbar in 3 Stufen ausgeheizt. Die Ausheiztemperatur betrug 353, 393 und 433 K. In den IR-Spektren treten mit zunehmender Ausheiztemperatur die Banden der internen Silanolgruppen, der N-H und C-H Streckschwingungen deutlicher hervor. Dies ist wahrscheinlich auf die Entfernung, des bei der Herstellung des Preßlings, adsorbierten Wassers, zurückzuführen. Eine weitere, durch das

Ausheizen bedingte Änderung im IR-Spektrum, ist eine Verschiebung der Bande der N-H Deformationsschwingung von 1600 cm^{-1} nach 1605 cm^{-1} . Dies erfolgt allerdings erst bei 433 K, bis 393 K tritt die Bande bei 1600 cm^{-1} auf.

IV.4.4. Der Kupferkomplex A-380 GF 91 II $\cdot \text{CuCl}_2$ blau

Tabelle 12 IR-Spektrum von A-380 GF 91 II CuCl_2 blau

Wellenzahl (cm^{-1})		Zuordnung
3730	sh	ν SiOH isol
3660		ν SiOH intern
3100	} vs, b	ν (N H)
2950		ν (C H)
1860	m	SiO_2
1660		SiO_2
1590	} s, b	δ (N H_2)
1455		δ (C H_2) a
1410	sh	δ (C H_2) s

Der Absorptionsbereich der internen Silanolgruppen und der ν -(N H) Schwingungen ist durch über H-Brücken gebundenes Wasser überlagert. Nach Trocknen des Preßlings im Vakuum (10^{-2} mbar) bei 378 K, tritt die Bande der internen Silanolgruppen bei 3630 cm^{-1} als breite Schulter auf. Die (N H)-Schwingungen bilden eine breite, nicht angetrennte Bande bei 3360 cm^{-1} . Die breite Bande des nicht getrockneten Preßlings bei 1660 bis 1590 cm^{-1} wird durch Entfernung des adsorbierten Wassers deutlich in eine Bande bei 1650 cm^{-1} (SiO_2) und die Bande bei 1605 cm^{-1} der δ (N H_2)-Schwingung aufgespalten. Der Bereich der CH-Deformationsschwingungen wurde durch das Trocknen nicht beeinflusst.

IV.4.5. Adsorption von HCN Gas an A-380 GF 91 II CuCl_2 blau

Der in IV.4.4. beschriebene Preßling hatte durch das Trocknen seine Farbe von blau nach grün geändert. Außerdem war der Preßling im Bereich des IR-Brennflecks grün-braun verfärbt. Dieser Preßling wurde in der IR-Küvette einer HCN Atmosphäre von 12mbar ausgesetzt. Nach einer Stunde war die Probe bis auf den bräunlichen Brennfleck farblos. Dies läßt darauf schließen, daß die grünen Aminokupfer (II)-Komplexe zu Cu (I)-Komplexen reduziert werden, gemäß Gleichung(III) (31)



Im IR-Spektrum entstand eine neue Bande bei 2135 cm^{-1} (vgl. Kurve 1, Abb. 9) mit Schultern bei 2158 und 2103 cm^{-1} . Eine erneute Zugabe von HCN Gas (30mbar) ließ die Intensität der Bande bei 2135 cm^{-1} stark ansteigen. Die Schultern waren dann gerade noch an einer schwachen Asymmetrie erkennbar. Anschließend wurde der Probenraum auf 10^{-3} mbar evakuiert und der Preßling 1 h bei 373 K ausgeheizt. Das IR-Spektrum im Bereich der $\text{C} \equiv \text{N}$ Schwingungen ist in Abb. 9 als Kurve 2 dargestellt. Die Intensität der Bande bei 2135 cm^{-1} ist geringer geworden und eine Schulter bei 2103 läßt sich nicht mehr erkennen.

Im Bereich der N-H-Schwingungen ließ sich keine Änderung bei HCN Adsorption feststellen, da sich im Gebiet von 3600 bis 3200 cm^{-1} nur die internen Silanolgruppen als Schulter einer sehr starken und breiten Absorption abheben. Dies ist auf die Adsorption von Wasser zurückzuführen, da das HCN-Gas, bedingt durch die Herstellung, Wasserdampf enthielt. Auch die NH und CH Deformationsschwingungen wurden durch die HCN-Adsorption nicht beeinflußt. In Gegenwart von 12mbar HCN trat bei 1530 cm^{-1} eine schwache Bande auf, die beim Abpumpen wieder verschwand

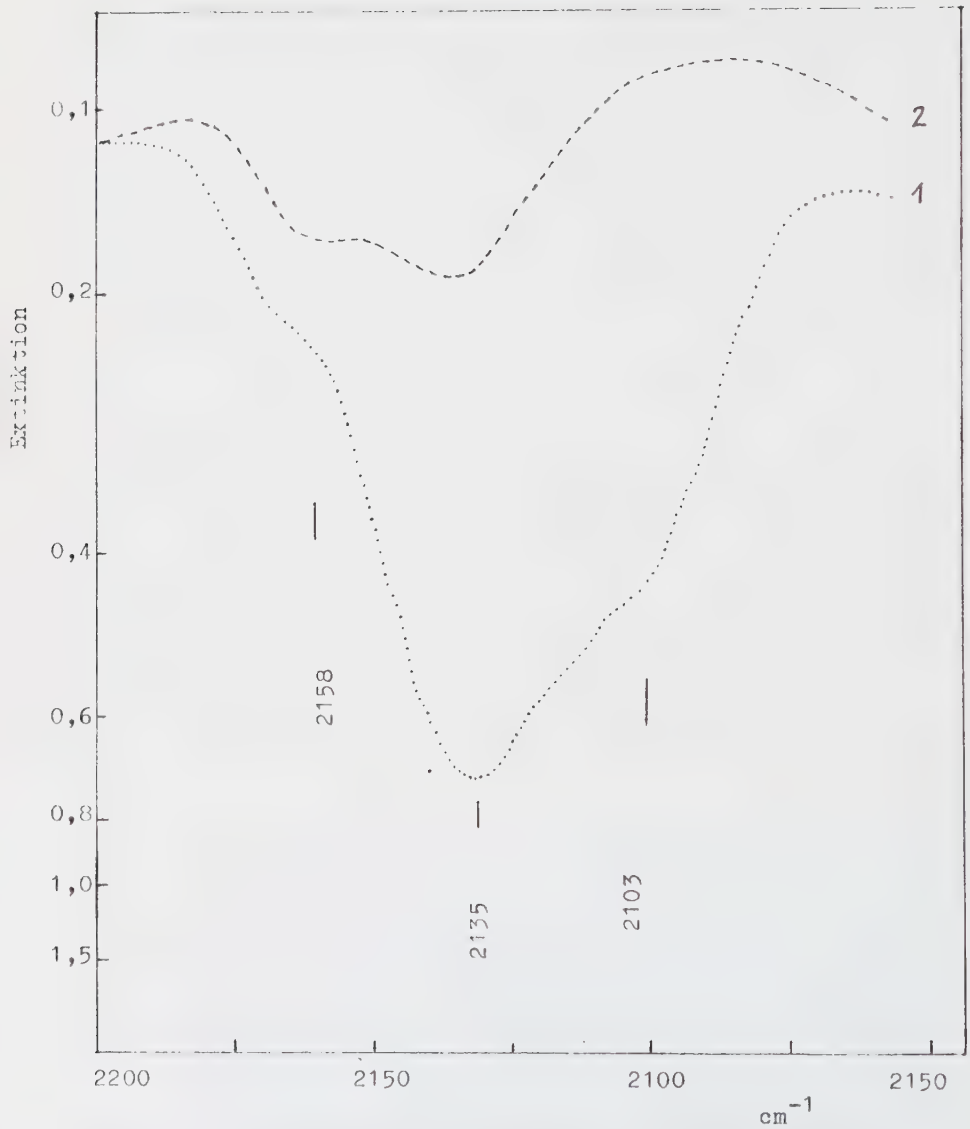


Abb. 9 : IR-Spektrum von A-380 GF 91 II CuCl₂ nach HCN
Adsorption :; nach Abpumpen bei 353K, 10⁻³ mbar: ----

IV.4.6. Interpretation des HCN Adsorptions-Versuchs

Der Frequenzbereich der $C \equiv N$ Streckschwingung reicht von 2080 cm^{-1} in KCN bis 2283 cm^{-1} für die kovalent gebundene Nitrilgruppe in Acetonitril (32, 33). Die Frequenzen der CN-Schwingung in Cyanokupfer (I)-Komplexen in Lösung, werden von Nakamoto (32) zu 2125 cm^{-1} für $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, 2094 cm^{-1} für $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ und 2076 cm^{-1} für $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ angegeben.

In Analogie zu dieser Reihe ließe sich die Bande bei 2158 cm^{-1} einem Aminocyanokupfer (I)-Komplex zuordnen, der gemäß Gleichung III durch Reaktion des Cu(II) mit HCN entsteht. Die Bande bei 2135 cm^{-1} entspricht frequenzmäßig einem Aminodicyanokupfer (I)-Komplex. Da die Desorption von HCN einen Intensitätsverlust bei dieser Bande bewirkt, muß die Bildung dieses Aminodicyanokupfer (I)-Komplexes zum größten Teil reversibel sein. Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die zweite Cyano-Gruppe des Kupfer (I)-Komplexes als HCN koordiniert ist. Da die Bande bei 2135 cm^{-1} aber durch das Ausheizen nicht vollständig verschwindet, ist wahrscheinlich, daß bei einem Teil die Aminodicyanokupfer (I)-Komplexe zwei Cyanidionen koordiniert sind. Die dritte Bande 2103 cm^{-1} ist nach der Desorption des HCN nicht mehr vorhanden. Da diese Schwingungsfrequenz, verglichen mit der im HCN Gas (2089 cm^{-1}) (33) höher liegt, handelt es sich vermutlich um schwach an die Aminocyanokupfer (I)-Komplexe koordiniertes HCN. Eine andere Möglichkeit ist die Zuordnung dieser Bande zu einem Aminohydrocyanid, das durch Reaktion des HCN mit den Aminogruppen gebildet werden könnte:



IV.4.7. Der Nickelkomplex A-380 GF 91 I NiCl_2

Tabelle 13 IR-Spektrum von A-380 GF 91 I NiCl_2

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3730 sh	ν SiOH isoliert
3660 vs	ν -SiOH intern
3365	ν (NH_2) a
3300 vs, b	ν (NH_2) s
2950 vs	ν (CH_2) a
2890 vs	ν (CH_2) s
1870 m-s, b	SiO_2
1650 m	SiO_2
1595 m	δ (NH_2)
1455 m	δ (CH_2) a
1405 w-m	δ (CH_2) s

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde die Probe zunächst bei Raumtemperatur durch Abpumpen auf 10^{-2} mbar getrocknet. Eine weitergehende Desorption von Wasser wurde durch Ausheizen bei 363 K und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht. Die Banden im Bereich über 3000 cm^{-1} hoben sich danach stärker vom Untergrund ab. Die Lage der (NH_2) Deformationsschwingung wurde durch das Trocknen nicht beeinflusst. Ein Vergleich mit den Banden der N-H-Schwingungen des Liganden (Tab. 11) zeigt, daß $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ um ca 10 cm^{-1} und die $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ Schwingung um 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Die $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ Bande ist breiter als bei den nicht komplexierten Liganden.

IV.4.8. Adsorptionsversuche an A-380 GF 91 I NiCl_2

Der getrocknete Preßling wurde in der Küvette mit Kohlenmonoxid begast. Die IR-Spektren bei einem CO-Druck von 20 und 719 mbar zeigten außer dem Auftreten von Rotationsschwingungsbanden des gasförmigen CO bei 719 mbar keine Änderung. Nach dem Abpumpen des CO wurde die Küvette mit 30 mbar HCN gefüllt. Die grüne Farbe des Aminonickel (II)-Komplexes verschwand bei der HCN Zugabe sofort. Im IR-Spektrum zeigt der Bereich von 3700 bis 2500 cm^{-1} durch eine starke Absorption das Vorhandensein von adsorbiertem Wasser an. Bei 2118 cm^{-1} (vs) und bei 2088 cm^{-1} (m) treten zwei neue Banden auf (Abb. 10). Unterhalb 2000 cm^{-1} wird bis auf die Verbreiterung der Untergrundbande des SiO_2 bei $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ durch Überlagerung mit der δ (OH) Bande des adsorbierten Wassers keine Änderung gefunden.

Der Bereich der CN-Schwingung ist in Abb. 10 dargestellt. Eine Verminderung des Druckes der HCN Atmosphäre auf 7 mbar ließ die Bande bei 2088 cm^{-1} verschwinden. Auch die Intensität der Bande bei 2118 cm^{-1} verringerte sich und es machte sich eine asymmetrische Verbreiterung zu größeren Wellenzahlen und eine Verlagerung des Absorptionsmaximums von 2118 nach 2123 cm^{-1} bemerkbar. Die Probe wurde anschließend über Nacht bei 358 K und 10^{-3} mbar abgepumpt. Die Kurve 2 in Abb. 10 zeigt das danach aufgenommene IR-Spektrum des ν -(CN) Bereiches.

IV.4.9. Interpretation der Adsorptionsversuche an A-380 GF 91 I NiCl_2

Die IR-Spektren des Kohlenmonoxid-Adsorptionsversuches lassen darauf schließen, daß unter den in der Küvette gegebenen Bedingungen keine Koordination des CO an die Aminonickel (II)-Komplexe erfolgt.

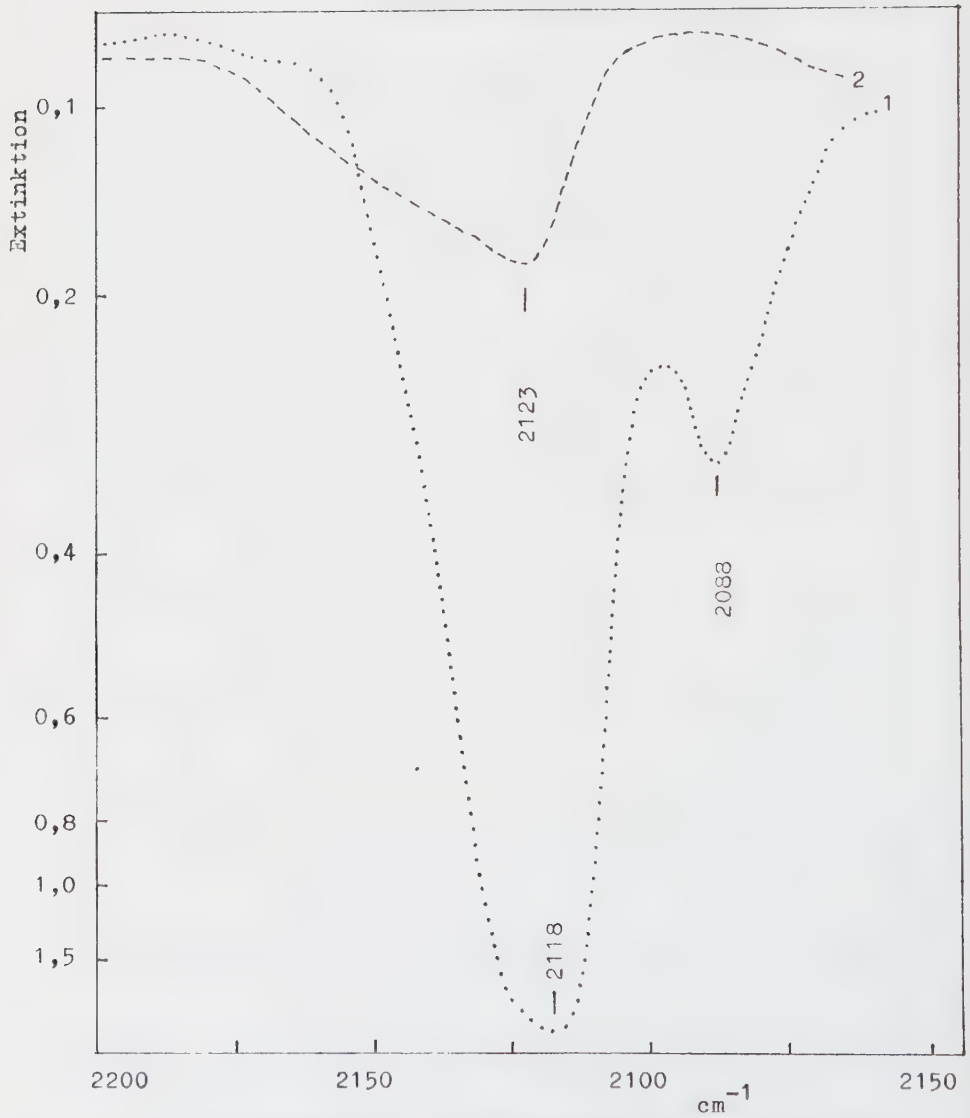


Abb. 10 : IR-Spektrum von A-380 GF 91 I NiCl_2 nach HCN Adsorption. 30mbar HCN (1); nach Abpumpen bei 351K, 10^{-3} mbar (2)

Die bei den HCN Adsorptionsversuchen auftretenden Banden (Abb. 10) zeigen, daß HCN koordinativ gebunden wird. Allerdings weist die Bande bei 2088 cm^{-1} praktisch keine Änderung der CN-Schwingung gegenüber der Schwingungsfrequenz von 2089 cm^{-1} für gasförmiges HCN auf. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei, wie im Fall des Kupfers, um schwach koordiniertes HCN. Die Lage der Bande bei 2118 cm^{-1} verschiebt sich bei Desorption von HCN nach 2123 cm^{-1} ; dieser Frequenz würde der Literaturwert (32) für $\text{K}_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 2128 cm^{-1} entsprechen. Die asymmetrische Verbreiterung der Bande bei 2123 cm^{-1} zu höheren Frequenzen (Abb. 10) weist daraufhin, daß Aminocyanonickel-Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl von koordinierten HCN Molekülen vorliegen.

IV.5. Mit dem Liganden Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GF 92) modifiziertes Siliziumdioxid

IV.5.1. IR-Spektren von A-380 GF 92 I

Tabelle 14 IR-Spektren von A-380 GF 92 I

Wellenzahl (cm^{-1})		Zuordnung
3660	vs	ν -SiOH intern
3460	s, b	
3300	sh	ν (NH)
2990	sh	
2940	vs	ν (CH_2) a
2860	vs	ν (CH_2) s
2670	sh	ν (CH_2) Cyclohexyl.
1860	m, b	SiO_2
1625	m, b	SiO_2 (H_2O)
1450	m	δ (CH_2) a
1410	w	δ (CH_2) s

Das IR-Spektrum des Preßlings zeigt im Bereich über 3000 cm^{-1} starke Absorption, die durch adsorbiertes Wasser verursacht wird. Der Untergrund ging durch Trocknen bei 353 K zurück und die in Tabelle 14 aufgeführten Banden traten deutlich hervor. Eine Änderung der Bandenlagen durch das Trocknen wurde nicht beobachtet.

IV.5.2. Der Kupferkomplex A-380 GF 92 I CuCl_2 hyd.

In Abb. 11 ist der bei 353 K in der Küvette getrocknete Amino-kupfer (II)-Komplex als Spektrum 2 gezeichnet. Der Vergleich mit dem modifizierten Trägermaterial (Spektrum 1) zeigt neue Banden im Bereich der N-H Streckschwingungen. Das Auftreten zusätzlicher Banden läßt auf unterschiedlich koordinierte Amino-kupfer (II)-Komplexe schließen. Auffallend ist, daß alle $\nu(\text{NH})$ bei höheren Frequenzen liegen als die $\nu\text{ NH}$ des Liganden bei 3300 cm^{-1} (Tab. 7); denn nach Nakamoto (32) verursacht die koordinative Bindung der Aminogruppe an ein Metallion eine Verschiebung der N-H Schwingungen zu tieferen Frequenzen gegenüber dem freien Amin.

Im nicht dargestellten Bereich unter 2500 cm^{-1} wird keine Veränderung der Bandenlagen gefunden. Das deutlichere Hervortreten der C-H-Banden gegenüber dem Spektrum des Trägermaterials (Abb. 11) wurde auch schon für den hydratisierten Aminokupfer (II)-Komplex beobachtet. Da dies bei den Diaminokomplexen nicht auftrat, kommen die C-H Schwingungen der Cyclohexylgruppe als Ursache in Betracht. Wahrscheinlich führt die Koordination der Cyclohexylamingruppe an das Cu II-Ion zu einer Neuorientierung des Liganden. Hierbei läßt das deutlichere Hervortreten der C-H Banden auf eine räumliche Separation der Cyclohexylgruppen von der Oberfläche schließen.

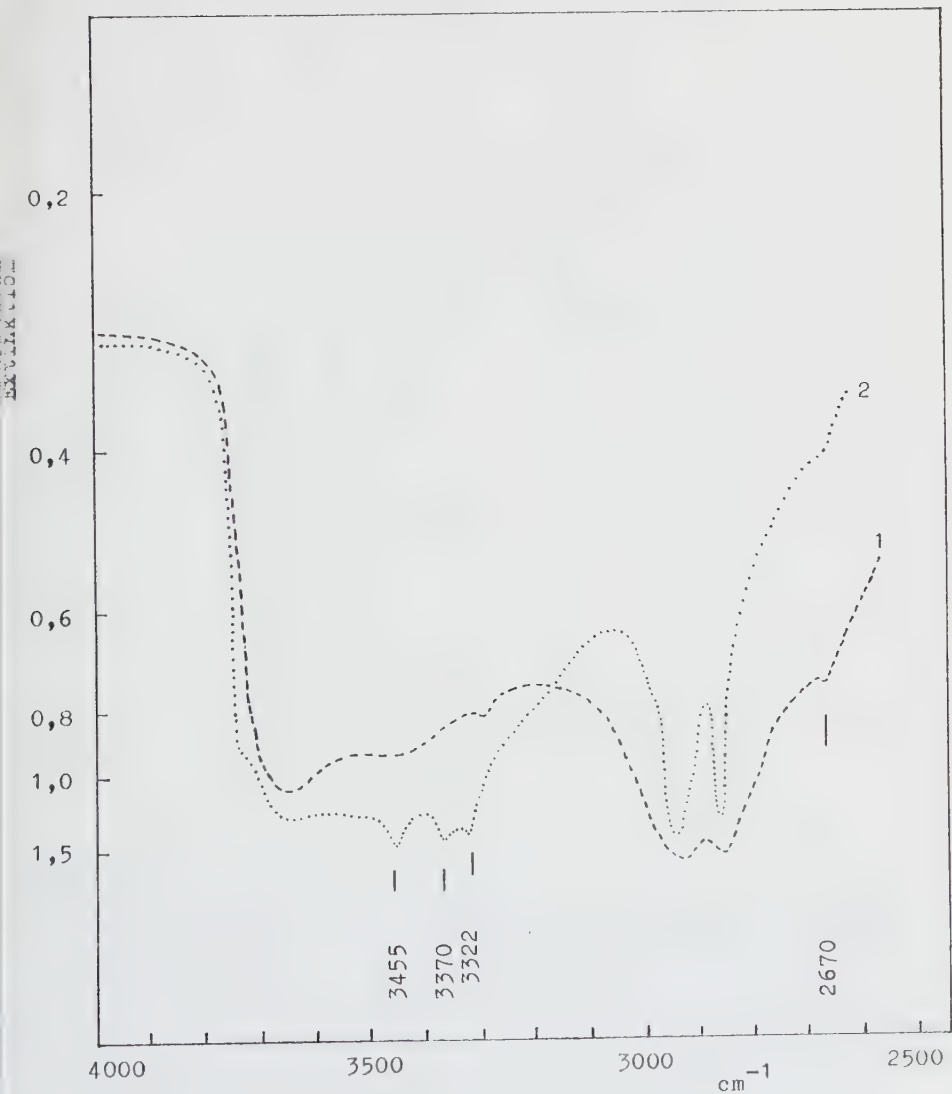


Abb. 11 : IR-Spektren von A-380 GF 92 I (1) und
A-380 GF 92 I CuCl₂ (2)
GF 92 = Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan

IV.6. Mit dem Liganden Nitrilopropyltriethoxysilan
(SLM 50832) modifiziertes SiO_2

IV.6.1. A-380 SLM 80532

Tabelle 15 IR-Spektrum von A-380 SLM 80532

Wellenzahl (cm^{-1})		Zuordnung
3735	sh	v SiOH isoliert
3660	sh	v SiOH
3450	} vs, b	
2995	sh	v CH
2950	s	v CH a
2890	sh	v CH
2850	s	v CH s
2290	sh	
2245	m	v CN
1860	m-s, b	SiO_2
1650	m-s, b	SiO_2
1455	m	$\delta (\text{CH}_2)$
1425	sh	$\delta (\text{CH}_2)$

Der Preßling wurde in der Küvette 1,5 h bei 363 K und 10^{-3} mbar getrocknet. Die Lage der Banden des Liganden zeigt keinen Einfluß der Oberfläche (vgl. Tab. 8).

IV.6.2. N-20 SLM 80532

Tabelle 16 IR-Spektrum von N-20 SLM 50832

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3640 m	v SiO-H intern
3370 m	v N - H
3305 sh	v N - H
2980 sh	v (CH)
2940 vs	v (CH)
2890 s	v (CH)
2850 s	v (CH)
2810 sh	v (CH)
2290 sh	
2245 m	v CN
1860 m, b	SiO ₂
1650 m, sh	SiO ₂
1600 m	δ (NH)
1455	δ (CH ₂) a
1425	δ (CH ₂) s

Der Preßling wurde in der Küvette 1 h bei 363 K, 10^{-3} mbar getrocknet. Ein Vergleich dieser Tabelle mit den für A-380 SLM 80532 gefundenen IR-Banden (Tab. 15) zeigt als auffälligen Unterschied das Auftreten von N-H Banden. Offenbar ist die Nitrilgruppe bei der Synthese dieser modifizierten Kieselsäure hydrolysiert worden.

IV.6.3. Der Kupferkomplex N-20 SLM 50832

In Abb. 12 ist das IR-Spektrum des Kupferkomplexes mit N-20 SLM 50832 im Bereich 4000 bis 2500 cm^{-1} als Spektrum 1 dargestellt. Die Absorptionsbanden unterhalb 2500 cm^{-1} zeigen gegenüber dem modifizierten Träger (Tab. 16) keine Änderung. Der im Exsikkator getrocknete Preßling wurde in der Küvette weiter ausgeheizt: 1 h , 363 K , 10^{-3} mbar und über Nacht bei 353 K , 10^{-3} mbar . Die IR-Spektren zeigen eine verringerte Absorption des Untergrundes, besonders im Bereich von 3200 bis 3000 cm^{-1} .

In Abb. 12 ist zusätzlich das IR-Spektrum des Kupferkomplexes A-380 GF 92 I CuCl_2 (Spektrum 2) eingezeichnet. Abgesehen vom unterschiedlichen Untergrund zeigen beide Spektren eine auffallende Ähnlichkeit. Dies bestätigt, daß es sich bei dem Kupferkomplex N-20 SLM 50832 CuCl_2 um Aminokupfer (II)-Komplexe handelt. Die $\nu(\text{NH})$ Schwingungen des aus dem Nitril entstandenen Amins zeigen das gleiche Verhalten wie die $\nu(\text{NH})$ Schwingung des Cyclohexylaminopropyl-Liganden. Es treten zusätzlich Banden bei höheren Frequenzen auf, die außerdem in Lage und relativen Intensitätsverhältnissen mit Vergleichspektrum 2 übereinstimmen. Ein weiterer Hinweis auf die Struktur des aus dem Nitril entstandenen Amins liefert die Bande bei 1600 cm^{-1} . Sie tritt im Cyclohexylaminopropyl-Liganden nicht auf, wohl aber bei dem (2-Aminoethyl) aminopropyl-Liganden (Tab. 11). Die Bande bei 1600 cm^{-1} wurde der NH_2 Deformationsschwingung zugeordnet (32, 33). Daher kann man annehmen, daß sich neben den Nitrilgruppen auch Butylaminogruppen auf der Oberfläche des N-20 SLM 50832 befinden.

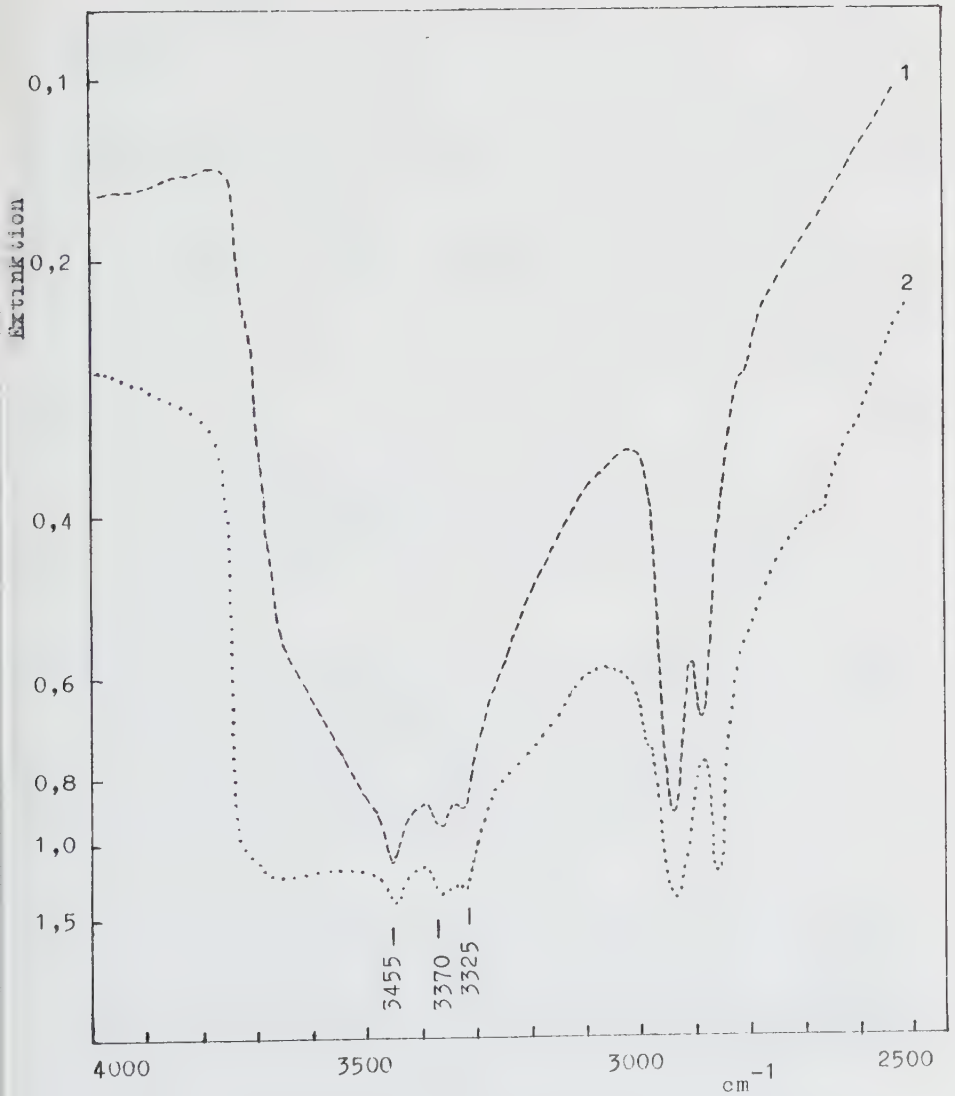


Abb. 12 : IR-Spektren von N-20 SLM50832 CuCl₂ (1) und A-380 GF 92 I CuCl₂ (Cyclohexylaminopropyl) (2)

IV.7. Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Messungen

Die Behandlung des SiO_2 mit Methanol unter den hier gewählten Bedingungen, führt nicht zu einer vollständigen Methoxylierung der Oberfläche. Die Bande bei 3745 cm^{-1} und die starke Absorption im Gebiet der H-Brücken gebundenen Silanolgruppen (IV.2.) beweist das Vorhandensein von Oberflächen-Silanolgruppen. Die weitere Modifizierung der Oberfläche mit Alkoxysilanen führt wahrscheinlich zu einem vollständigen Abbau der Oberflächen Silanolgruppen. Dies hat zur Folge, daß die Banden der internen Silanolgruppen bei 3730 cm^{-1} und 3660 cm^{-1} , die sonst durch die Absorption der äußeren Silanolgruppen überlagert sind, deutlicher hervortreten. An diese Banden schließt sich ein weiterer Bereich starker Absorption bis etwa 3400 cm^{-1} an. Er läßt sich auf adsorbiertes Wasser, das über H-Brücken gebunden ist, zurückführen. Das Ausheizen der Probe bewirkt ein Zurückgehen der Absorption in diesem Bereich.

Besonders gut erkennbar tritt bei einigen modifizierten Oberflächen (IV.4.1., IV.6.1.) eine relativ schmale Bande bis 3730 cm^{-1} auf. Ihrer Form und Frequenz nach wurde sie isolierten Silanolgruppen zugeordnet. Die $\nu(\text{SiOH})$ der ungestörten isolierten und geminalen Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche liegt bei 3745 cm^{-1} . Die Lage dieser Bande wird bei Adsorptions-Versuchen (20) nicht verändert, nur ihre Intensität nimmt ab. Daher kann es sich bei der Bande bei 3730 cm^{-1} nicht um Oberflächensilanolgruppen handeln. Wahrscheinlich ist diese Absorptionsfrequenz isolierten "internen" Silanolgruppen zuzordnen. Hierbei soll der Begriff "intern" bedeuten, daß die relativ großen Liganden mit diesen Gruppen aus sterischen Gründen nicht reagieren können.

Die Banden der an die Oberfläche gebundenen Liganden erscheinen gegenüber den Flüssigkeitsspektren weitgehend unverändert. Am ehesten könnte man einen Einfluß der Umgebung der Liganden auf die Gerüstschwingungen erwarten. Aber dieser Bereich wird durch das Trägermaterial verdeckt. Weiterhin sollte sich eine Wechselwirkung der Liganden mit der Oberfläche bei den NH-Schwingungen bemerkbar machen. Hier läßt sich im Bereich der ν (NH) Schwingung tatsächlich ein Unterschied zu den Flüssigkeitsspektren feststellen. Die Banden der asymmetrischen und symmetrischen N-H Streckschwingung haben zwar die gleiche Frequenz wie in der Flüssigkeit, sie erscheinen aber in ihrer Intensität relativ zu den CH Schwingungen wie auf einen Untergrund aufgesetzt. Ein Vergleich mit dem Untergrund des mit dem Nitrilliganden modifizierten SiO_2 zeigt, daß der Untergrund ab 3400 cm^{-1} sehr stark zurückgeht. Daher ist es wahrscheinlich, daß dieser Effekt durch die Wechselwirkung der Aminogruppen mit der Oberfläche verursacht wird. Die δ (NH_2)-Schwingung des gebundenen Liganden liegt frequenzmäßig gleich, die Bande ist aber schmaler als die des freien Liganden. Hier ist zu bedenken, daß die Aufnahme des IR-Spektrums im Gebiet unter 2000 cm^{-1} mit einem SiO_2 Preßling kompensiert ist. Da in der Nähe der Bande bei 1600 cm^{-1} auch der Untergrund ($\delta \text{ H}_2\text{O}$) absorbiert, kann dieser Effekt durchaus durch die Kompensation entstehen, zumal der SiO_2 -Preßling im Vergleichsstrahl Luftfeuchtigkeit adsorbieren kann.

Bei den heterogenisierten Komplexen macht sich die koordinative Bindung der Aminogruppen deutlich bei den ν (NH)-Schwingungen bemerkbar. Die Koordination der Aminogruppen an das Metallion führt zu einer Schwächung der N-H-Bindung (32). Eine weitere Verschiebung zu tieferen Frequenzen findet durch H-Brückenbindung zu den Komplexanionen statt (32). Da die Cu- und Ni-(2 Aminoethyl)-aminopropyl-Komplexe das gleiche Gegenion (Cl^-) haben, sind die unterschiedlichen IR-Spektren allein auf das Metallion zurückzuführen. Die breite Bande der ν -NH Schwingungen bei 3100 cm^{-1} im Fall des Cu^{2+} wäre dann eine Folge der stärkeren koordinativen Bindung des Aminliganden (34).

Bei den Cyclohexylaminokupfer (II)-Komplexen könnte man aus sterischen Gründen eine schwächere Bindung der Amingruppe an das Cu (II)-Ion erwarten. Das Auftreten von drei ν (NH) Banden (Abb. 11) für vermutlich unterschiedlich koordinierte Komplexe bestätigt diese Erwartung. Allerdings liegen alle drei Banden frequenzmäßig höher als die ν (NH) des flüssigen Liganden bei 3300 cm^{-1} . Die ν (NH) Bande des Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilans ist im IR und Raman-Spektrum der Flüssigkeit eine schwache, aber relativ breite Bande. Die Verbreiterung dieser Bande beruht wahrscheinlich auf einer starken H-Brücken-Bindung der Amingruppen untereinander. Der an die Oberfläche gebundene Ligand (Abb. 11) weist zwar auf die Bande der ν (NH) bei 3300 cm^{-1} auf, aber es wird zusätzlich eine breite Bande bei 3460 cm^{-1} (Tab. 14) gefunden. Diese Bande ließe sich ν (NH) Schwingungen von Amingruppen zuordnen, die nicht so stark über H-Brücken gebunden sind wie in der Flüssigkeit. Die Bande bei 3300 cm^{-1} wäre dann Liganden zuzuschreiben, die, wie in der Flüssigkeit, eng benachbart sind. Mit diesen Annahmen lassen sich die für den heterogenisierten Cu-Komplex gefundenen, neuen ν (NH) Banden verstehen; denn bezüglich der ν (NH) Frequenz von 3460 cm^{-1} sind die Schwingungen der ν (NH) zu tieferen Frequenzen verschoben (32). Die Bande bei 3300 cm^{-1} , die bei den gebundenen Liganden auftritt, verschwindet, da die Amingruppen eine neue Wechselwirkung mit den Cu-Ionen eingehen.

Die Adsorptionsversuche mit HCN Gas zeigen, daß die heterogenisierten Cu- und Ni-Ionen für Moleküle zugänglich sind. Dies war besonders für den (2 Aminoethyl) aminopropylkupfer (II)-Komplex fraglich, da dieser eine irreversible Farbänderung (blau-grün) bei Dehydratisierung aufwies. Die NH Schwingungen werden durch die Adsorption von HCN nur wenig beeinflusst. Für den (2 Aminoethyl) aminopropyl-

nickel-Komplex wurde nach der Desorption des HCN Gases Verbreiterung der beiden ν (NH) Banden gefunden. Dies dürfte an zusätzlichen H-Brücken der Amine mit den nicht desorbierbaren HCN Molekülen liegen. Die geringe Änderung im ν (NH) Bereich könnte bedeuten, daß die Aminliganden unter den Meßbedingungen nicht aus der Koordinationssphäre der Metallionen verdrängt werden. Dies wäre im Hinblick auf die Katalyse eine günstige Eigenschaft, da dann gerade auch Substrate und Lösungsmittel, die weniger stark komplexierend wirken als CN^- , die Cu- bzw. Ni-Ionen nicht von der Oberfläche eluieren würden.

V. IR-spektroskopische Untersuchungen im Ober-
schwingungsbereich

V.1. Apparatur

Die Spektren wurden mit Hilfe der Methode der diffusen Reflexion an einem DK- 2 A Spektrometer mit Reflexionszusatz der Firma Beckmann Instruments aufgenommen. Als Probengefäße dienten Quarzküvetten aus Suprasil der Firma Hellma mit einem Fensterabstand von 1 cm, sowie spezielle im Arbeitskreis entwickelte, mit fettfreiem Hahn der Firma Young verschließbare Küvetten mit 1 mm Fensterabstand. Mit diesen Küvetten können auf Grund von Transmissionsverlusten (64) zwar nur qualitative Messungen durchgeführt werden, dafür reichen aber schon kleine Probenmengen aus. Diese Küvetten konnten mittels Glas-Glas-Übergängen mit Teflon-Dichtung an einen Pumpstand angeschlossen werden. Zum Ausheizen wurde ein thermostatisiertes Ölbad verwendet.

Im Spektrographen diente als Referenzsubstanz Bariumsulfat. Die Ulbrichtkugel des Reflexionszustandes war ebenfalls mit BaSO_4 ausgekleidet.

V.1.1. Meßmethode

Die pulverförmigen Proben des modifizierten SiO_2 und der heterogenisierten Metallkomplexe wurden in die Küvette gefüllt und durch Rütteln verdichtet.

Die Eichung der Wellenlängenanzeige erfolgte mit Chloroform als Standard, wie von Stählin (20) angegeben.

Der direkte Vergleich der Ligandenspektren zeigt erwartungsgemäß wenig Unterschiede. Die bei 6538 cm^{-1} im Fall der Aminliganden auftretende Bande läßt sich als N-H Oberton ($2\nu(\text{N-H})$) deuten. Das Verhältnis der Intensitäten dieser Bande wurde als $\sim 3:1$ (Diamin / Cyclohexylamin) (nach Normierung) gefunden. Die zwei intensivsten Banden der Liganden liegen bei 4060 und 4380 cm^{-1} . Der Vergleich mit den Spektren von Cyclohexan und Diethylether in diesem Wellenzahlbereich macht deutlich, daß diese Banden durch die Methoxy- bzw. Ethoxygruppen der Liganden verursacht werden. In Analogie zu Untersuchungen an Alkoholen und Diisopropylether (20) werden diese Banden Kombinationsschwingungen zugeordnet; die Bande bei 4060 cm^{-1} als $\nu(\text{CH}_3) + \delta(\text{CO})$, die bei 4380 cm^{-1} als $\nu(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_3)$. Wie Abb. 14 zeigt, liegen in diesem Bereich auch intensive Banden, die durch CH_2 Gruppen verursacht werden ($\delta(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2) + \nu_a(\text{CH}_2)$). Somit sind die obigen Kombinationsschwingungen der Methoxy (Ethoxy)-gruppen noch zusätzlich überlagert durch Alkyl-CH Kombinationsschwingungen. Die Bande bei 5770 cm^{-1} wird der ersten Oberschwingung der $\nu(\text{CH})$ ($= 2\nu(\text{CH})$) zugeordnet. Diese Bande bei 5777 cm^{-1} tritt auch in den Spektren von Cyclohexan und Diethylether auf. Hier (Abb. 14) ist allerdings jeweils eine Schulter bei kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Wahrscheinlich kommt dies durch Überlagerung der $2\nu_a(\text{CH}_2)$ mit der $2\nu_s(\text{CH}_2)$ Gruppenschwingung zustande. Diese Überlagerung macht sich bei der 5777 cm^{-1} Bande der Liganden durch eine asymmetrische Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen bemerkbar.

Die schwache Bande bei 7200 cm^{-1} wird in der Arbeit von Stählin (20) als durch eine Verunreinigung (Spuren von H_2O) verursachte Bande angesehen. Diese Möglichkeit ist auch bei den hier aufgenommenen Spektren (Abb. 14, 15) nicht auszuschließen. Da aber diese Bande im Fall des Cyclohexans auch als eine Kombination von $2\nu(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$ interpretiert werden kann, wobei die asymmetrische Verbreiterung wieder

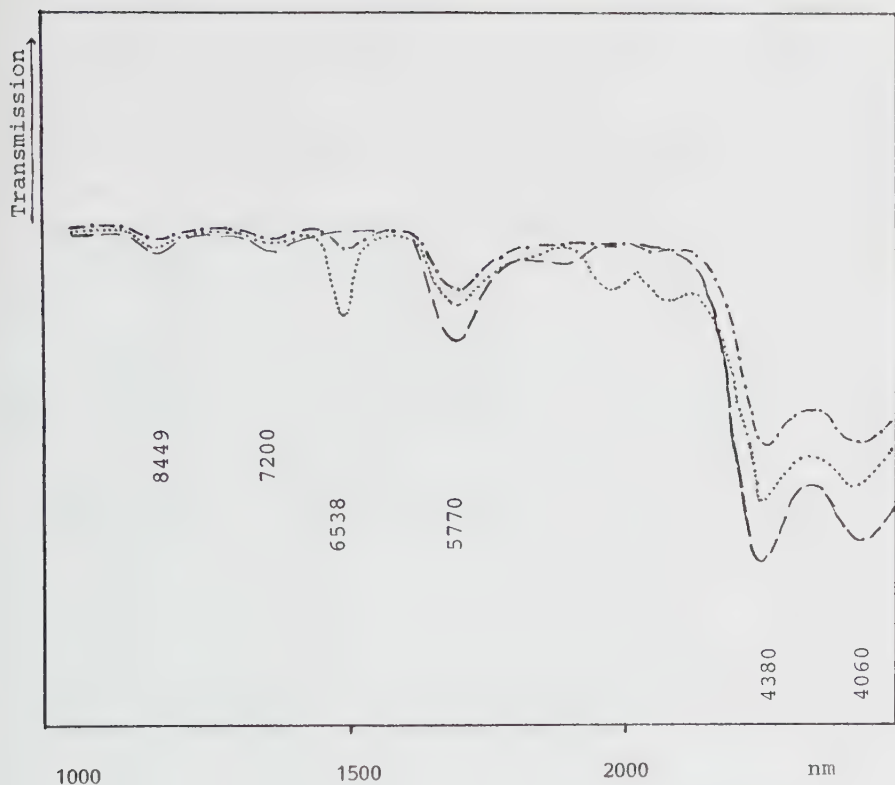


Abb. 14: Oberton -Spektren der Liganden in CCl_4

(2-Aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilan (GF 91)	
Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GF 92)	-.-.-
Nitrilopropyltriethoxysilan (SLM 50832)	-----

Bandenlagen innerhalb der Zeichnung in cm^{-1}

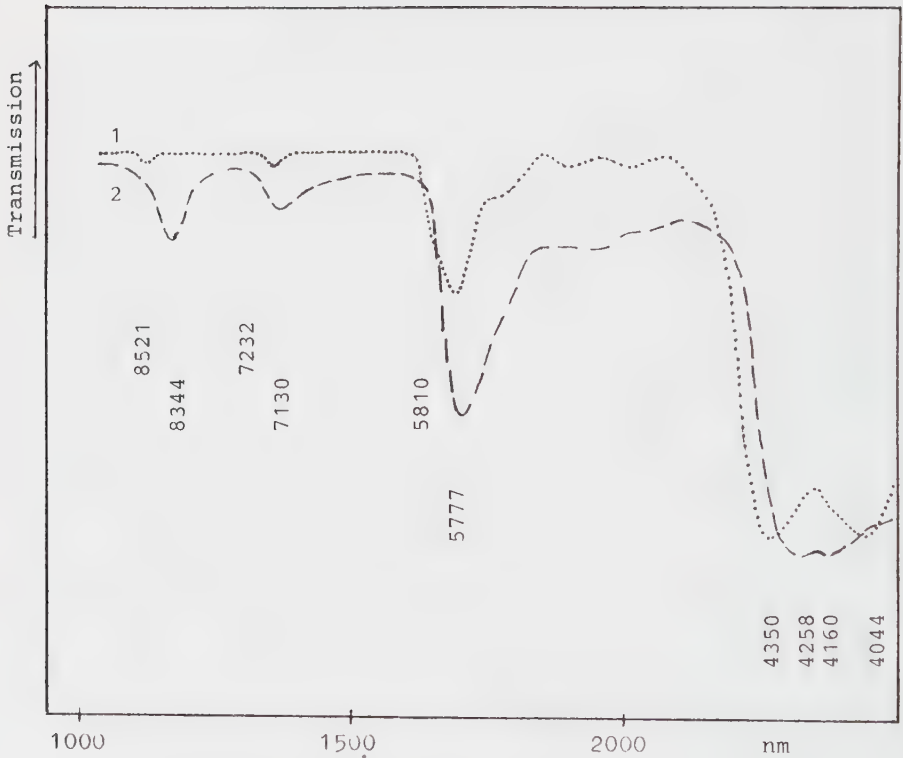


Abb. 15: Oberton -Spektrum von Diethylether (1) und Cyclohexan (2) in CCl_4

Bandenlagen innerhalb der Zeichnung in cm^{-1}

auf die Beteiligung der symmetrischen und asymmetrischen ν (CH_2) Gruppenschwingung zurückzuführen ist, wird diese Bande auch bei den Liganden in gleicher Weise gedeutet. Ein weiterer Hinweis für diese Annahme findet sich beim Vergleich der Bandenlagen dieser Kombinationsbande im Cyclohexan und Diethylether; im Fall des Ethers ist diese Bande erwartungsgemäß zu größeren Wellenzahlen verschoben ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$).

Die schwache Bande bei 8449 cm^{-1} wird bei allen Liganden gefunden, sie entspricht dem zweiten Oberton der ν (CH) Schwingung. Eine Zusammenstellung der beobachteten Ober- und Kombinationsschwingungsbanden der untersuchten Liganden ist in den Tabellen 17 - 19 gegeben.

Die angegebenen Anharmonizitäten $x_{1,2}$ sind nach Sandorfy (35) mit Gl. 17 definiert

$$x_{1,2} = \nu_{01} - \frac{\nu_{02}}{2} \quad (17)$$

Die Grundschwingungen ν_{01} der Liganden wurden bereits in den Tabellen 6, 7, 8, Kapitel IV. aufgeführt.

Tabelle 17 (2-Aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilan
(GF 91) (in cm^{-1})

ν_{02}	ν_{03}	Komb	x_{12}	Zuordnung	
	8449			3	ν (CH)
6549			36	2	ν (NH_2) sym
5760			50	2	ν (CH) asym
		4060			ν (CH_3) + ν (CO)
		4379			ν (CH_3) + δ (CH_3)
		4763			ν (NH) + δ (NH)
		4963			ν (NH) + δ (NH)
		7232		2	ν (CH_3) + δ (CH_3)

Tabelle 18 Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GE 92)
(in cm^{-1})

ν_{02}	ν_{03}	Komb	$x_{1,2}$	Zuordnung
6527			37	2 ν (NH)
5777			52	2 ν (CH_2) asym
		4060		ν (CH_3) + ν (CO)
		4350		ν (CH_3) + δ (CH_3)
		4809		ν (NH) + δ (NH)
		7181		2 ν (CH_2) + δ (CH_2)
	8414			3 ν (CH_2)

Tabelle 19 Nitrilpropyltriethoxysilan (SLM 50832) (in cm^{-1})

ν_{02}	ν_{03}	Komb	$x_{1,2}$	Zuordnung
5777			54	2 ν (CH) asym
		4044		ν (CH) + ν (CO)
		4379		ν (CH) + δ (CH)
		5181		
		7206		2 ν (CH) + δ (CH)
	8449			3 ν (CH)

V.2.2. Siliziumdioxidoberflächen (A-380) ohne Vorbehandlung

Im Obertonspektrum der SiO_2 -Oberfläche lassen sich drei Banden erkennen. Die Bande bei 4513 cm^{-1} wird einer Kombinationsschwingung der Silanolgruppen ν (OH) + δ (OH) zugeordnet (18, 20).

Die Bande bei 5232 cm^{-1} ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Die dritte Bande bei 7175 cm^{-1} ist der erste Oberton ($2\nu(\text{OH})$) der Silanolgruppen. Die Bandenlagen werden allerdings durch das adsorbierte Wasser gestört, was eine Verschiebung der Bandenmaxima zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat. Die Bandenform ist hierbei durch eine asymmetrische Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen gekennzeichnet.

V.2.3. Die Siliziumdioxidoberfläche nach Desorption von Wasser

Bereits bei 367 K Ausheiztemperatur und Abpumpen bei 10^{-2} mbar verschwindet die Bande bei 5232 cm^{-1} . Die Bandenlage der jetzt ungestörten Kombinationsschwingung $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ wird bei 4554 cm^{-1} und die des ungestörten Obertons $2\nu(\text{OH})$ bei 7290 cm^{-1} gefunden. Weiteres Ausheizen und Abpumpen (393 K , 503 K , 573 K) ließ keine Änderung des Spektrums erkennen.

V.3. Modifizierte Siliziumdioxidoberflächen

V.3.1. Die SiO_2 -Oberfläche nach der Behandlung mit Methanol

Die Probe weist Banden bei 4452 cm^{-1} , 5232 cm^{-1} und 7175 cm^{-1} auf. Nach dem Abpumpen auf 10^{-2} mbar bei 363 K war die Bande des adsorbierten Wassers bei 5232 cm^{-1} verschwunden. Die $2\nu(\text{OH})$ -Bande tritt jetzt bei 7290 cm^{-1} auf und die im nicht getrockneten Zustand bei 4452 cm^{-1} auftretende Kombinationsschwingung $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$, wird jetzt bei 4502 cm^{-1} gefunden. Die Lage dieser Bande im Vergleich zu der

für reines SiO_2 gefundenen Frequenz von 4554 cm^{-1} läßt darauf schließen, daß diese Bande C-H Ober- und Kombinations-schwingungen der Methoxygruppen enthält.

V.3.2. Mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan
(GF 91) modifiziertes SiO_2

Die für das mit dem Diaminliganden GF 91 modifizierte Siliziumdioxid gefundenen Banden sind in Tab. 20 zusammengestellt. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit dem Ober- und Infrarotspektrum des flüssigen Liganden (Tab. 11) getroffen.

Tabelle 20 IR-Oberton von A-380 GF 91 II

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
4375	$\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$
5165	$\nu (\text{NH}) + \delta (\text{NH})$
5677	2 $\nu (\text{CH}_2)$
6508	2 $\nu (\text{N-H})$
7134	2 $\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$

Der Vergleich mit Werten in Tab. 17 zeigt, daß die der Kombinationsschwingung $\nu (\text{NH}) + \delta (\text{NH})$ zugeordnete Bande um 202 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben ist. Der Oberton 2 $\nu (\text{CH}_2)$ tritt um 83 cm^{-1} und 2 $\nu (\text{NH})$ um 41 cm^{-1} verschoben bei kleineren Wellenzahlen auf. Die Kombination der (CH_2) Schwingungen 2 $\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$ ist um 98 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

V.3.3. Mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GF 92) modifiziertes SiO_2

Tabelle 21 IR-Oberton von A380 GF 92 I

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
4437	$\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$
5248	$\nu (\text{NH}) + \delta (\text{NH})$
5810	2 $\nu_{\text{as}} (\text{CH}_2)$
6424	2 $\nu (\text{NH})$
7206	2 $\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$

Im Vergleich mit den Werten des Liganden in CCl_4 (Tab.12) sind die Kombinationsschwingungen $\nu (\text{CH}_2) + \delta (\text{CH}_2)$ um 87 cm^{-1} und $\nu (\text{NH}) + \delta (\text{NH})$ um 356 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der Oberton 2 $\nu_{\text{as}} (\text{CH}_2)$ ist nur gering um 33 cm^{-1} zu größeren, der Oberton 2 $\nu (\text{NH})$ um 103 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

V.3.4. Mit Nitrilpropyltriethoxysilan (SLM 50832) modifiziertes SiO_2

Tabelle 22 IR-Oberton von A-380 SLM 50832

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
4437	$\nu (\text{CH}) + \delta (\text{CH})$
5248	
5793	2 $\nu (\text{CH})$ asym
7155	2 $\nu (\text{CH}) + \delta (\text{CH})$
8309	3 $\nu (\text{CH})$

Die Kombinationsschwingung ν (CH) + δ (CH) ist gegenüber dem flüssigen Liganden (Tab. 19) um 58 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Bande bei 5248 cm^{-1} wird der Nitrilgruppe zugeordnet. Sie ist damit um 67 cm^{-1} höherfrequent als in flüssiger Phase. Die Kombination 2ν (CH) + δ (CH) ist um 51 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der Oberton 3ν (CH) liegt um 140 cm^{-1} höher.

V.4. Zusammenfassung der IR-Oberton Messungen der modifizierten SiO_2 -Oberfläche

Die IR-Obertonspektren der modifizierten Siliziumdioxide zeigen, daß die Molekülschwingungen durch die Bindung an die Oberfläche gestört werden. Die für die C-H Ober- und Kombinationsschwingungen gemessenen Verschiebungen lassen keinen einheitlichen Trend erkennen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich neben den Liganden auch Methoxygruppen auf der Oberfläche befinden. Außerdem wirken sich Ablesefehler aufgrund des reziproken Zusammenhanges zwischen Wellenzahl und Wellenlänge in Abhängigkeit von der Bandenlage verschieden stark aus. So bedingt z.B. ein Ablesefehler von 1 mm ($\hat{=} 5 \text{ nm}$) im Bereich von 1390 nm eine Änderung von 25 cm^{-1} in der Bandenlage.

Bei den N-H Schwingungen der Amin-Liganden auf der Oberfläche wird der Oberton $\nu_{02}(\text{NH})_s$, verglichen mit dem Liganden in CCl_4 , zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Grundschiwingung $\nu_{01}(\text{NH})_s$ des flüssigen Liganden (Tab. 6, 7) und des fixierten Liganden (IV. Tab. 11, 14), unterscheiden sich praktisch nicht. Die Banden der $\nu_{01}(\text{NH})$ der fixierten Liganden im Grundschiwingungsbereich sind allerdings nur Schultern (Tab. 11, 14) auf einer breiten Bande, d.h. es treten zusätzlich, durch Wechselwirkung mit der Oberfläche verschobene Banden auf. Bezieht man den Oberton

$\nu_{02}(\text{NH})_s$ des gebundenen Liganden auf die Frequenzen der $\nu_{01}(\text{NH})_s$ im flüssigen Zustand, so äußert sich der Einfluß der Oberfläche in einer Vergrößerung der Anharmonizität $x_{1,2} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$. Für den Diaminliganden GF 91 vergrößert sich die Anharmonizität von 36 cm^{-1} (Tab. 17) auf 56 cm^{-1} und für den Cyclohexylaminliganden GF 92 von 37 cm^{-1} (Tab. 18) auf 88 cm^{-1} . Diese Vergrößerung wird durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht. Diese können sich zwischen benachbarten Aminliganden ähnlich wie im flüssigen Zustand ausbilden. Die Änderung der Anharmonizität spricht dafür, daß zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amingruppen und den Sauerstoffatomen der Oberflächen-Siloxanbrücken gebildet werden.

Betrachtet man die Verschiebung der Oberton- und Kombinationsbanden der beiden Aminliganden relativ zueinander, so zeigt sich, daß der Einfluß der SiO_2 - Oberfläche auf den Cyclohexylaminopropyl-Liganden (GF 92) größer als auf den (2 Aminoethyl) aminopropyl-Liganden (GF 91) ist. Dies ist verständlich, da der Diaminligand durch die endständige Amingruppe leichter als der Cyclohexylaminopropyl-Ligand, mit benachbarten Liganden in Wechselwirkung treten kann.

Im Obertonspektrum des Nitrilopropyl-Liganden in CCl_4 tritt eine Bande bei 5181 cm^{-1} auf (Tab. 19). Eine Zuordnung dieser Bande zu Ober- bzw. Kombinationsschwingungen konnte nicht getroffen werden. Das Obertonspektrum der mit Nitrilopropyl-Liganden modifizierten SiO_2 - Oberfläche N 20 - SLM 50832, auf der sich auch Amingruppen befinden (vgl. IV.6.2.) unterscheidet sich nicht vom tabellierten Spektrum des A-380 SLM 50832 (Tab. 22). Offenbar ist die Anzahl dieser Amingruppen zu klein um erkennbare Absorptionen im Obertonbereich zu verursachen.

VI. Spektroskopische Untersuchungen im VIS - IR-
Oberton Bereich

VI.1. CuCl_2 Komplexe mit (2 Aminoethyl) aminopropyltri-
methoxysilan (GF 91) in Lösung

Als Lösungsmittel für die Cu (II)-GF 91 Komplexe wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser in Volumenverhältnis 5/6 verwendet. Die Komplexe waren einerseits darin löslich und andererseits hinreichend stabil gegenüber einer Kondensation der Methoxysilangruppen.

Das Spektrum im Bereich von 500 bis 1000 nm des im Methanol/Wasser-Gemisch gelösten CuCl_2 (Abb. 16, Spektrum 1) zeigt den d-d Übergang des Cu (II) aquo Komplexes (36) bei 825 nm als breite Bande. Bei 875 nm tritt eine schmale Schulter auf. Diese Bande ist wahrscheinlich auf einen Cu II-Methanol-Komplex zurückzuführen. Die benachbarte Bande bei 963 nm ist eine Bande des Lösungsmittels.

In Gegenwart des Diaminliganden GF 91 tritt eine Verschiebung des d-d Überganges zu kleineren Wellenlängen auf, da Amine ein stärkeres Ligandenfeld erzeugen als die Wassermoleküle (31, 37). Bei einem Molverhältnis von 4/1 (Abb. 16, Spektrum 2) sind vier Cu (II) Ionen pro Ligand, bzw. zwei Cu (II) Ionen pro Aminfunktion vorhanden. Die sehr breite Bande erstreckt sich über den gesamten Bereich des Sichtbaren, mit einem Schwerpunkt bei 759 nm. Die Breite dieser Bande läßt darauf schließen, daß in der Lösung verschiedene Cu (II)-GF 91 Komplexe existieren. Bei der Erhöhung der Aminkonzentration auf 3/1 (Mol Cu (II)/GF 91) stehen 1,5 Cu (II) Ionen pro Aminfunktion des Liganden zur Verfügung. Die sehr breite Bande (Abb. 16, Spektrum 3) weist zwei Maxima der Absorption bei 585 nm und 760 nm auf. Bei einem Molverhältnis von 2/1 (Abb. 16, Spektrum 4)

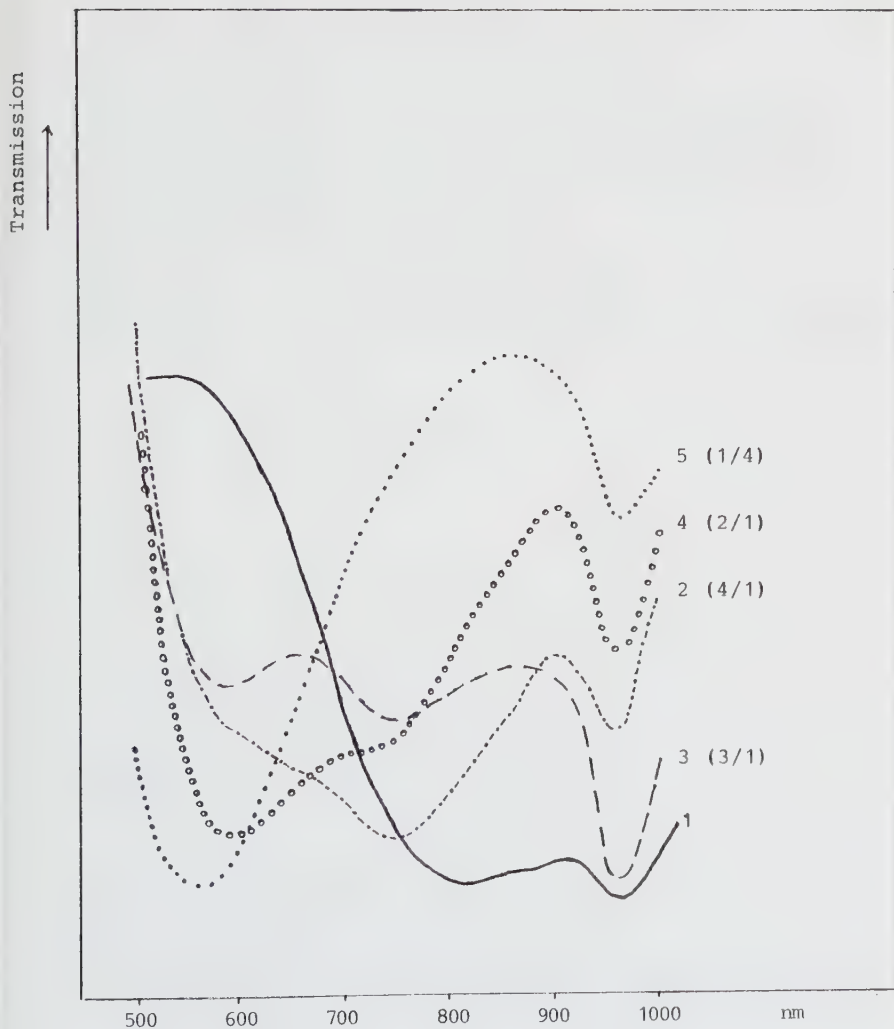


Abb. 16 VIS-IR-Oberton Spektrum von CuCl_2 in LM (1) und CuCl_2 /(2 Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan Mischung in LM

Molverhältnis 4/1:(2); 3/1:(3); 2/1:(4); 1/4:5

kann jedes Cu (II)-Ion eine Aminfunktion besetzen. Die breite Bande mit Minimum bei 585 nm hat eine Schulter bei 725 nm die darauf hinweist, daß nicht nur eine Sorte von Cu (II)-Aminkomplexen vorliegt. Die schrittweise Erhöhung der Zahl der Aminliganden pro Cu (II)-Ion führt zu einem Abbau der Bande bei 725 nm und zu einer Verlagerung des Bandenschwerpunktes zu kleineren Wellenlängen. Bei einem dreifachen Überschuß der Liganden gegenüber den Cu (II)-Ionen, Molverhältnis 1/4 (Abb. 16, Spektrum 5) zeigt das Spektrum eine vergleichsweise schmale Bande bei 560 nm.

VI.1.1. Interpretation der Cu II - GF 91 Komplexe in Lösung

Der Vergleich der Bandenlagen der (2 Aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilan-Kupfer (II)-Komplexe in Lösung mit Daten der Literatur (36 bis 39) zeigt, daß die Bande bei 750 nm einen Kupferkomplex mit einer Aminfunktion ($\text{Cu(II)(GF 91)}_{0,5}$)²⁺ und die Bande bei 560 nm einen Kupferkomplex mit 4 Aminfunktionen (Cu (II) (GF 91)_2)²⁺ zuzuordnen ist. Die Breite der Bande der 4/1 Mischung (Abb. 16, Spektrum 2) läßt darauf schließen, daß in der Lösung selbst bei einem Überschuß von 2 Cu (II) Ionen pro Aminfunktion Kupferkomplexe mit bis zu vier Amingruppen (Cu (II) (GF 91)_2) vorhanden sind. Die Erhöhung der Aminkonzentration führt zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen. Da die verschiedenen Kupfer (II) Aminkomplexe unterschiedliche Extinktionskoeffizienten haben (37), können aus diesen Spektren keine quantitativen Verhältnisse der Cu (II)-Komplexe untereinander entnommen werden. Die Breite der Banden der Cu (II)-Aminkomplexe läßt nur eine Zuordnung der Bandenlagen für die beiden Extremfälle des einfach und vierfach aminkoordinierten Cu (II)-Ions zu.

VI.2. CuCl_2 auf Siliziumdioxid

Zur Herstellung einer mit CuCl_2 imprägnierten SiO_2 -Oberfläche wurde Aerosil A-200 in 1 M Kupfer (II) Chlorid Lösung suspendiert. Das mit CuCl_2 getränkte Aerosil wurde abgenutscht und mit Wasser gespült. Die Probe wurde im Exsikkator über NaOH getrocknet.

Tabelle 23 VIS-IR-Obertonspektrum von A-200 · CuCl_2 hyd

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
4472	$\nu (\text{OH}) + \delta (\text{OH})$
5232	$\delta (\text{OH}) \text{ H}_2\text{O ads.}$
7159	$2 \nu (\text{SiOH})$
11696	d-d Cu (II)

Der Vergleich der (OH)-Schwingungsfrequenzen mit der nicht imprägnierten Siliziumdioxidoberfläche (V.2.2.) zeigt, daß die Kombinationsschwingung $\nu (\text{OH}) + \delta (\text{OH})$ um 40 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Dies könnte durch eine Überlagerung der $\nu (\text{OH}) + \delta (\text{OH})$ Schwingungen der Oberfläche mit Schwingungen desselben Typs der an den Cu (II) Ionen koordinierten Wassermolekülen verursacht werden (33). Die breite Bande des d-d Übergangs der Aquokupfer (II)-Komplexe liegt bei 855 nm (11696 cm^{-1}) d.h., etwas zu größeren Wellenlängen verschoben, verglichen mit der d-d Bande des Cu (II) in Lösung (IV.1.).

In einem weiteren Versuch wurde die A-200 CuCl_2 Probe bei 413 K und 10^{-2} mbar dehydratisiert. Das anschließend aufge-

nommene Spektrum zeigt durch das Fehlen der Bande bei 5232 cm^{-1} , daß das adsorbierte Wasser entfernt wurde. Die Kombinationsschwingung $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ ist nur noch geringfügig um 21 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen gegenüber der reinen SiO_2 -Oberfläche verschoben (V.2.2.) Die Bande des ersten Obertons der $\nu(\text{SiOH})$ wird bei 7300 cm^{-1} , im Rahmen der Ablesegenauigkeit, an der gleichen Stelle gefunden. Den größten Einfluß hatte das Ausheizen auf die Bande des Cu (II) d-d Übergangs. Die Bande ist stark verbreitert und das Absorptionsmaximum liegt bei 788 nm . Aufgrund der Bandenbreite kann angenommen werden, daß sich auf der Oberfläche des SiO_2 unterschiedlich koordinierte Cu (II)-Ionen befinden, Dabei ist es wahrscheinlich, daß Oberflächen-sauerstoff bzw. Silanolgruppen an das Cu (II)- Ion koordiniert sind (38).

VI.3. VIS-IR-Obertonspektren von heterogenisierten Cu (II)-Komplexen auf mit (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) modifiziertem SiO_2

VI.3.1. A.200 GF 91 II CuCl_2

Die Spektren des nach X. 3.13 hergestellten Cu (II) Komplexes sind in Abb. 17 dargestellt. Die Bande des Cu (II) d-d Überganges liegt im hydratisierten Zustand bei 590 nm . Diese Verschiebung zu kleineren Wellenlängen gegenüber dem d-d Übergang des Cu (II) auf SiO_2 (Tab. 23) bei 855 nm zeigt, daß die Cu (II)-Ionen durch die Aminliganden der Oberfläche komplexiert sind. Unter Berücksichtigung der CuCl_2 - GF 91 Spektren in Lösung kann aus Lage und Breite dieser Bande geschlossen werden, daß sich neben vier- und zweifach aminkoordinierten Cu(II)-Ionen ($[\text{Cu}(\text{GF 91})_2]^{2+}$ ($[\text{Cu}(\text{GF 91})]^{2+}$) auch einfach aminkoordinierte Cu (II)-Ionen auf der Oberfläche befinden. Die Möglichkeit, daß auch

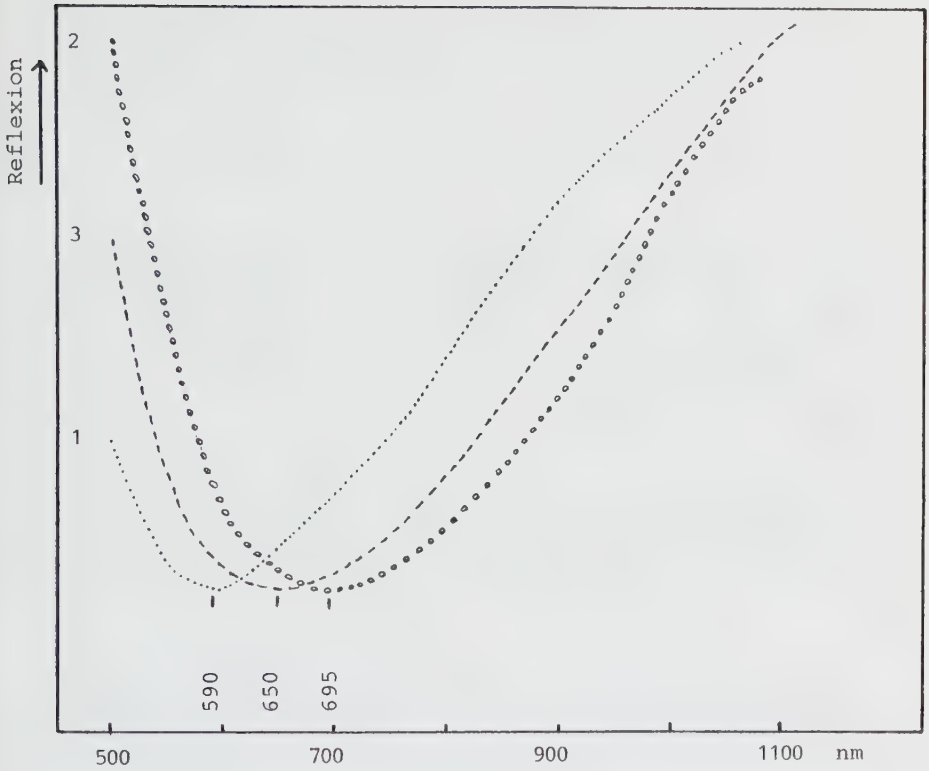


Abb. 17 VIS-IR-Oberton von A-200 GF 91 II CuCl₂

(1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 353 K, 10^{-2} mbar
(3) rehyd.

Cu(II)-Komplexe, die nicht aminkomplexiert sind, vorliegen, kann nicht ausgeschlossen werden, da sich die Bande bis über 900 nm erstreckt. Allerdings dürfte der Anteil der nicht an die Amingruppen koordinierten Cu (II)-Ionen aufgrund des mehrmaligen Spülens (X.4.2.) gering sein.

Die Probe wurde nach der Messung bei 353 K, 10^{-2} mbar etwa 2 h ausgeheizt. Das ursprünglich blaue Pulver wurde grün. Im Spektrum (Abb. 17, Spektrum 2) zeigt sich, daß das Absorptionsmaximum (=Minimum der Reflexion) nach 695 nm zu größeren Wellenlängen verlagert ist. Außerdem erscheint die Bande stark verbreitert.

Die Rehydratisierung erfolgte bei Raumtemperatur (26 mbar H_2O) über mehrere Tage. Das Spektrum zeigt, daß zumindest ein Teil der Cu (II) Komplexe, der nach wie vor grünen Probe, mit den Wassermolekülen reagiert hat.

Die Verlagerung der Bande bei Dehydratisierung zu größeren Wellenlängen läßt sich als eine Änderung des Verhältnisses der vierfach aminkoordinierten Cu II-Ionen zu Komplexen mit weniger Aminfunktionen pro Cu (II)-Ion interpretieren. Die Entfernung der Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre der Kupferkomplexe hat wahrscheinlich eine enge Bindung der Liganden an die Cu (II)-Ionen zur Folge. Dadurch kann die in wässriger Lösung angenommene günstigste Konfiguration nicht mehr erhalten bleiben. Die extreme Breite der Bande deutet darauf hin, daß Cu (II)-Ionen mit unterschiedlicher Anzahl von Amingruppen nebeneinander vorliegen. Das erneute Anbieten von H_2O Molekülen bei der Rehydratisierung hat zwar eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen zur Folge, aber die Bande bleibt nach wie vor sehr breit. Die Ausgangskonfiguration des hydratisierten

Komplexes wird nicht mehr erreicht. Die Änderung der koordinativen Umgebung durch die Dehydratisierung ist offenbar nicht rückgängig zu machen.

VI.3.2. VIS-IR-Oberton von A-200 GF 91 III CuCl_2

Das Trägermaterial dieser Probe wurde bei 973 K ausgeheizt (X.3.3.). Die Bande des d-d Überganges des hydratisierten Cu (II) Komplexes (X.4.3.) liegt bei 625 nm (Abb. 18, Spektrum 1). Das Ausheizen bei 353 K, 10^{-2} mbar verschiebt das Maximum der Absorption nach 660 nm unter gleichzeitiger Verbreiterung der Bande (Abb. 18, Spektrum 2). Die anschließende Rehydratisierung bewirkt wieder eine Verlagerung der Bande zu kleineren Wellenlängen nach 640 nm. Gegenüber dem Anfangszustand bleibt auch bei diesem heterogenisierten Cu (II)-Komplex eine irreversible Änderung der Koordination der Cu (II)-Ionen bestehen.

VI.3.3. VIS-IR-Oberton von A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

Die Bande des d-d- Überganges des hydratisierten Cu (II)-Komplexes (X.4.6.) liegt bei 620 nm (Abb. 19, Spektrum 1). Auch bei diesem heterogenisierten Kupferkomplex bewirkt das Ausheizen bei 423 K 10^{-2} mbar eine Verbreiterung und Verschiebung dieser Bande nach 650 nm (Abb. 19.2). Der Einfluß der Rehydratisierung ist relativ gering. Die Bande bleibt verbreitert und das Maximum der Absorption bei 640 nm ist gegenüber dem Ausgangszustand zu größeren Wellenlängen verschoben (Abb. 19, 3).

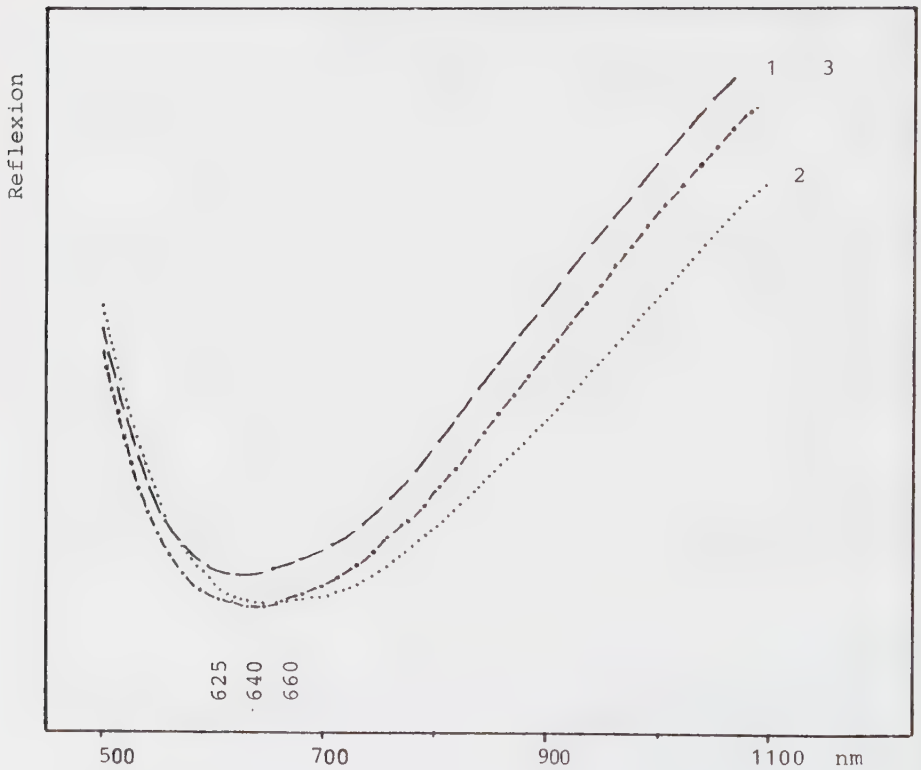


Abb. 18 VIS-IR-Oberton von A 200 GF 91 III CuCl_2

(1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 353 K, 10^{-2} mbar
(3) rehydratisiert

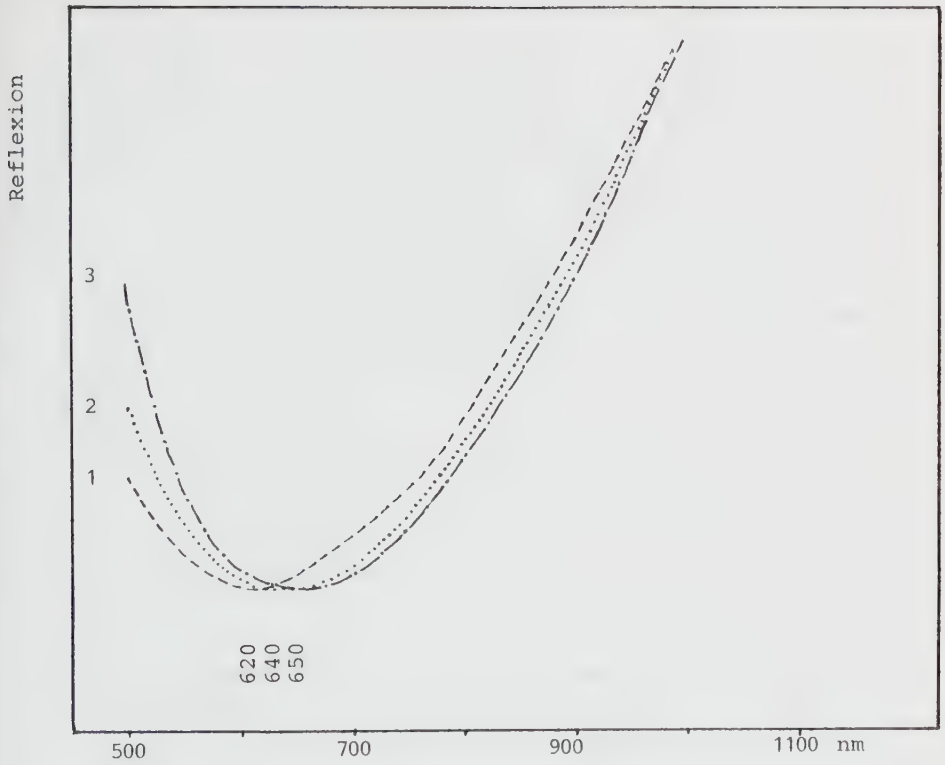


Abb. 19 VIS-IR-Oberton von A-380 GF 91 II CuCl₂ (blau)

(1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 423 K, 10^{-2} mbar
(3) rehydratisiert

VI.3.4. VIS-IR-Oberton von A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett)

Dieser heterogenisierte Kupferkomplex wurde mit demselben Trägermaterial hergestellt, wie der unter VI.3.3. beschriebene (X.4.5.). Die violette Charge hat aber einen geringeren Kupfergehalt. Damit stehen pro Cu (II)-Ion mehr Amingruppen zur Verfügung (II.3.). Im VIS-Spektrum (Abb. 20, 1) zeigt die Lage der Bande des d-d-Überganges bei 575 nm, daß sich bevorzugt Cu (II)-Komplexe mit vier Aminfunktionen gebildet haben. Vergleicht man dies mit der für das Mischungsverhältnis von 1/4 gefundenen Bande bei 560 nm (VI.1.), so kann man annehmen, daß auf der Oberfläche $(\text{Cu (GF 91)}_2)^{2+}$ Komplexe vorhanden sind. Die Verbreiterung der Bande zu größeren Wellenlängen weist aber darauf hin, daß auch Komplexe mit einer geringeren Anzahl von Aminliganden vorliegen. Die Bande des dehydratisierten Komplexes (Abb. 20, 2) ist wieder stark verbreitert und das nach 660 nm verschobene Absorptionsmaximum zeigt, daß der Anteil der Cu (II)-Ionen mit hoher Aminkoordinationszahl abgenommen hat. Die Rehydratisierung der ausgeheizten Probe führt erneut zu einer Verlagerung der Bande zu kürzeren Wellenlängen nach 615 nm. Die Breite und Lage dieser Bande zeigt, daß auch in diesem System der Ausgangszustand nicht wieder erreicht wird.

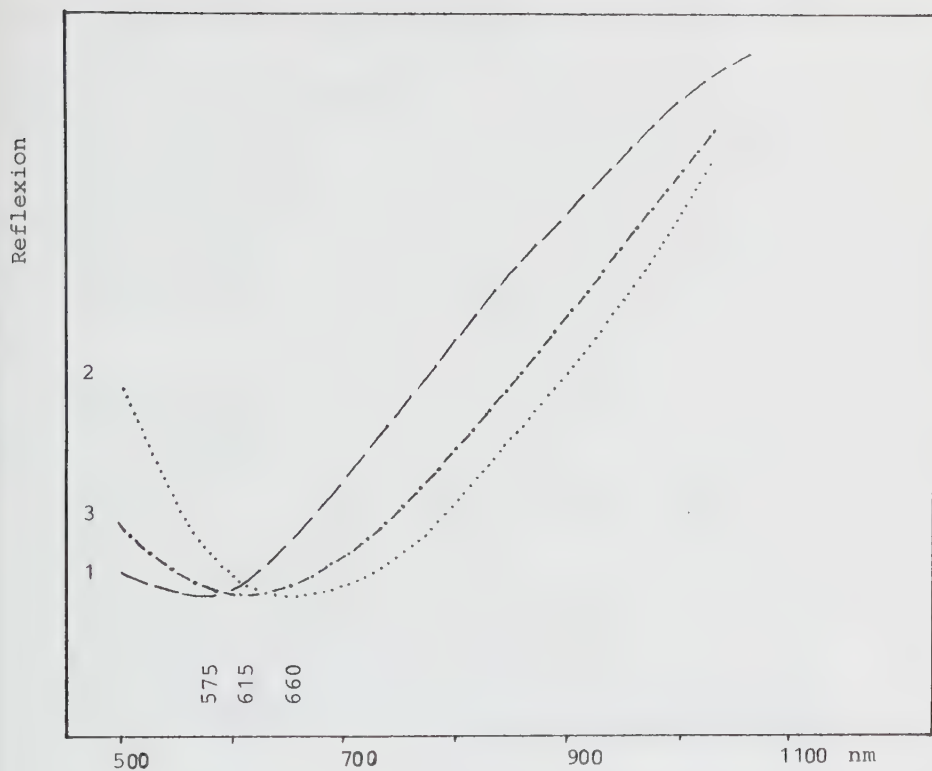


Abb. 20 VIS-IR-Oberton von A-380 GF 91 II CuCl₂ (violett)

- (1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 362 K, 10^{-2} mbar;
(3) rehydratisiert

VI.4. CuCl_2 - Komplexe mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GF 92) in Lösung

Als Lösungsmittel wurden verschiedene Methanol-Wasser Mischungen erprobt. Es zeigte sich, daß es mit diesem Liganden (GF 92) nicht möglich war, Kupferaminkomplexe längere Zeit in Lösung zu halten. Die relativ besten Ergebnisse wurden mit einem Methanol/Wasser Gemisch von 10/1 (Volumeneinheiten) erhalten. Aber auch hier bleiben nur die 1/1 und 1/4 (Cu/Ligand) Komplexe ausreichend, d.h. über mehrere Minuten, in Lösung.

In Abb. 21,1 sind die Banden der CuCl_2 /Ligand Mischungen für das molare 1/1 Verhältnis von Cu (II)/Ligand dargestellt. Die Lage der Bande des d-d Überganges bei 875 nm ist gegenüber dem Kupferaquo-Komplex (825 nm) zu größeren Wellenlängen verschoben. Da im Lösungsmittel überwiegend Methanol vorhanden ist, dürfte diese Bande auf den d-d Übergang eines Methanolkupferkomplexes zurückzuführen sein (VI.1.). Die Schulter bei 965 nm stammt von einer Bande des Lösungsmittels Methanol. Durch die Breite des Absorptionsbereiches lassen sich Banden von Aminokupfer (II) - Komplexen nicht erkennen.

Bei der 1/4 Mischung (Cu II/Ligand), Abb. 21,2 tritt der d-d Übergang des Cu II-Ions bei 675 nm als breite Bande auf. Die Breite der Bande weist darauf hin, daß in der Lösung verschiedene Aminokupfer (II)-Komplexe vorhanden sind. Anhand der Lage der Bande läßt sich vermuten, daß überwiegend Methanol-diaminokupfer (II)-Komplexe vorliegen (31).

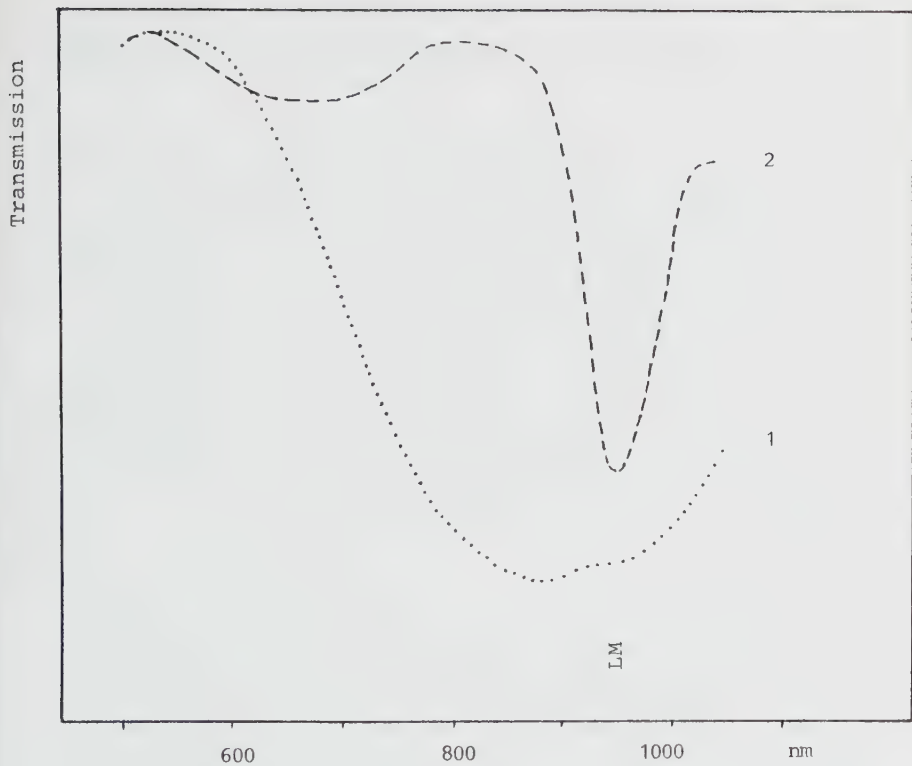


Abb. 21 VIS-IR-Oberton von CuCl_2 / Cyclohexylaminopropyl-trimethoxysilan in Methanol/Wasser

Molverhältnis 1/1 (1); 1/4 (2)

VI.5. VIS-IR-Obertonspektrum eines heterogenisierten CuCl_2 -Komplexes auf mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan modifiziertem Siliziumdioxid

In Abb. 22,1 ist die Bande des hydratisierten CuCl_2 -Komplexes A-380 GF 92 I CuCl_2 dargestellt. Die Lage des Cu (II) d-d-Überganges bei 710 nm entspricht einem Aquoamino-Kupfer (II)-Komplex (31, 32). Die Schulter bei 850 nm entspricht dem d-d Übergang eines Hexaquo-kupfer (II) - Ions auf SiO_2 (vgl. VI.2.). Es muß daher angenommen werden, daß sich neben aminkomplexierten Cu (II)-Ionen auch Cu (II)-Aquo-komplexe auf dieser Probe befinden. Da diese Cu (II)-Ionen trotz mehrmaligen Spülens mit H_2O (X.4.7.) nicht entfernt wurden, sind sie wahrscheinlich an die Sauerstoffgruppen der Oberfläche koordiniert.

Dehydratisierung erfolgte stufenweise bei steigenden Temperaturen (333, 353, 373, 393, 413, 433 K) jeweils 3 - 5 h bei 10^{-2} mbar. Bis 393 K unterschieden sich die Spektren nicht von dem für 353 K abgebildeten Spektrum (Abb. 22,2). Erst bei 413 K und deutlicher bei der, bei 433 K ausgeheizten Probe, machte sich eine Verbreiterung der Bande zu kleineren Wellenlängen bemerkbar. Diese Verbreiterung blieb auch nach der anschließenden Rehydratisierung erhalten (Abb. 22,3). Auch bei den Cyclohexylaminokupfer (II)-Komplexen führt die Dehydratisierung zu einer irreversiblen Änderung der ursprünglichen Koordination. Die Verbreiterung der Bande zu kleineren Wellenlängen beruht wahrscheinlich auf einer Zunahme von Cu II-Komplexen mit mehr als einem Cyclohexylaminoliganden. Eine entsprechende Verbreiterung im längerwelligen Bereich läßt sich nicht feststellen, da hier schon im hydratisierten Zustand eine breite Bande vorhanden ist.

Reflexion

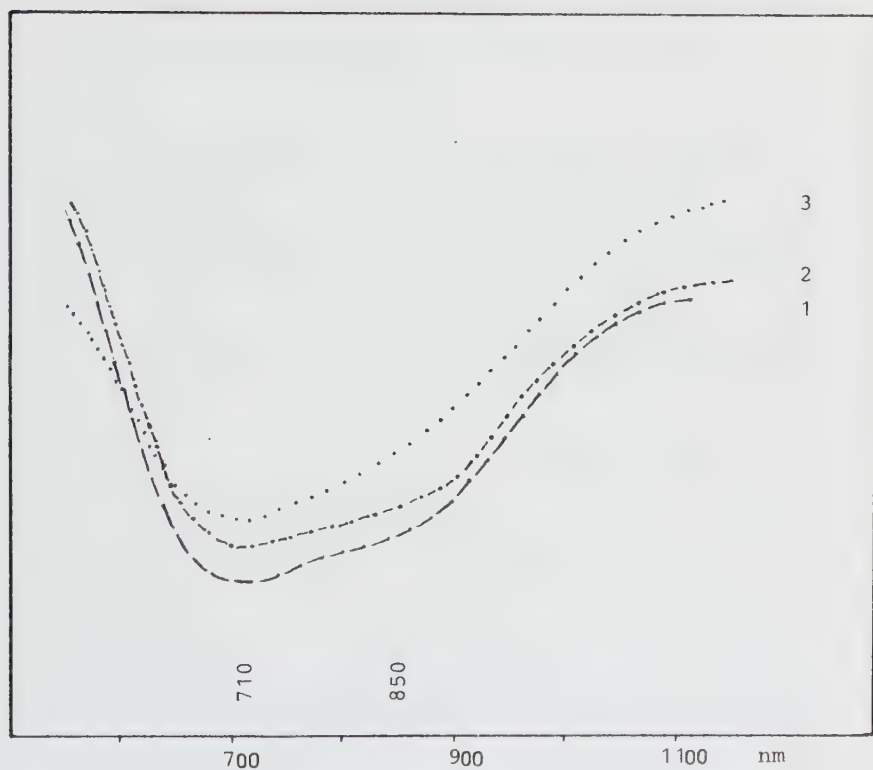


Abb. 22 VIS-IR-Oberton von A-380 GF 92 I CuCl₂

- (1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 353 K, 10^{-2} mbar;
(3) rehydratisiert, nach Ausheizen bei 433 K 10^{-2} mbar

VI.6. VIS-IR-Oberton von CuCl_2 auf, mit Nitrilopropyl-triethoxysilan (SLM 50832) modifiziertem Siliziumdioxid

Die Spektren des hydratisierten (1), ausgeheizten (2) und rehydratisierten (3) CuCl_2 Komplexes N-20 SLM 50832 CuCl_2 sind in Abbildung 23 dargestellt. Wie bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen (IV.6.2.) festgestellt wurde, befinden sich auf der Oberfläche der hochdispersen Kieselsäure N-20 neben Nitrilpropylliganden auch Aminliganden. Der hellblaue Komplex zeigt die Bande des Cu (II) d-d Übergangs bei 675 nm. Dies entspricht etwa einem Cu (II)-Ion mit zwei Aminliganden (31). Die Bande ist zu größeren Wellenlängen hin verbreitert. Dies läßt darauf schließen, daß neben den zweifach aminkoordinierten auch Cu (II)-Komplexe mit einem Aminliganden vorhanden sind. Die Dehydratisierung des heterogenisierten Komplexes erfolgte in mehreren Stufen bis 433 K. Die Probe wurde dazu bei der jeweiligen Temperatur (353, 373, 403, 423 K) 3 h bei 10^{-2} mbar ausgeheizt. Die Spektren der dehydratisierten Probe bis 423 K unterscheiden sich nicht von dem in Abb. 23, 2 dargestellten Spektrum für 353 K. Die Verbreiterung zu größeren Wellenlängen der Bande gegenüber dem hydratisierten Zustand, ist wieder auf die Entfernung von Wassermolekülen aus der Koordinationssphäre der Cu (II)-Ionen und die dadurch verringerte Stärke des Ligandenfeldes zurückzuführen. Die Trocknung bei 433 K (und höheren Temperaturen) führt schließlich zu einer Verbreiterung der Bande im kurzwelligeren Bereich. Bei der anschließenden Rehydratisierung (Abb. 23, 3) bleibt diese Verbreiterung erhalten, wohingegen der Verlauf der Bande zum Bereich größerer Wellenlängen hin wieder dem hydratisierten Zustand (Spektrum 1) folgt. Möglicherweise wurden auch bei dieser Probe, wie im Fall des Cyclohexylaminopropyl-Liganden (VI.5.), drei- bis vierfach aminkoordinierte Cu (II)-Komplexe gebildet.

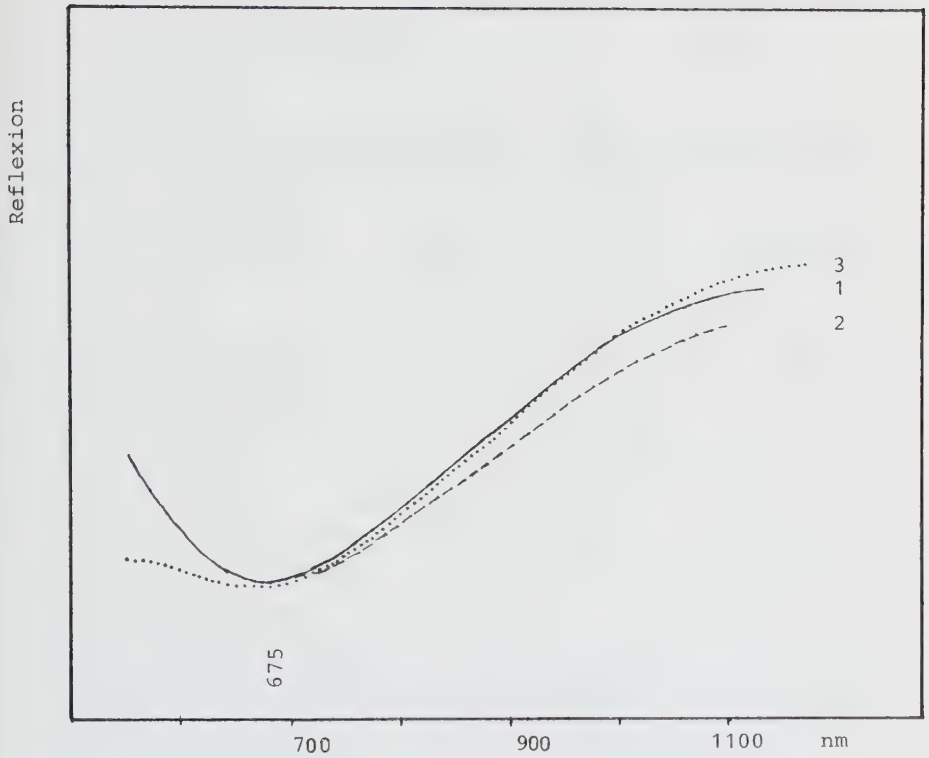


Abb. 23 VIS-IR- Oberton von N-20 SLM 50832 CuCl₂

(1) hydratisiert; (2) ausgeheizt bei 353 K, 10⁻² mbar;
(3) rehydratisiert nach Ausheizen bei 433 K, 10⁻² mbar

VI.7. VIS-IR-Oberton-Spektrum von NiCl_2 -Komplexen in Lösung

VI.7.1. NiCl_2 in Methanol/Wasser

Tabelle 24 VIS-IR-Obertonspektrum von NiCl_2 in Methanol/Wasser

Wellenlänge (nm)	Zuordnung
393	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} \text{ (F)}$
650	} ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} \text{ (P)}$
715	

In Tabelle 24 sind die für NiCl_2 in Methanol/Wasser (4/1) gemessenen d-d Übergänge zusammengestellt. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturwerten (31, 33) für Hexaquo-nickel (II)-Komplexe. Der dritte d-d Übergang ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (F) bei 1163 nm (33) konnte hier nicht bestimmt werden, da in diesem Bereich eine Bande des Lösungsmittels ($3 \nu (\text{CH})$) liegt. Die von Dunn (33) aufgeführte schwache Bande des ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (G) bei 541 nm konnte im Spektrum des NiCl_2 in MeOH/H₂O nicht gefunden werden.

VI.7.2. NiCl_2 -Komplexe mit (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) in Lösung

In Abb. 24 sind die Spektren von Mischungen des NiCl_2 mit dem Liganden GF 91 zusammengestellt. Als Lösungsmittel wurde ein Methanol/Wasser Gemisch (5/6 Volumeneinheiten) verwendet. Das Spektrum der 4/1 (Molverhältnis) Mischung (Abb. 24,1) (2 Ni (II) Ionen pro Aminfunktion des Liganden), weist die Banden der d-d Übergänge des Ni (II)-Ions bei 390 nm, 650 nm, 712 nm auf. Diese Banden entsprechen dem Hexaquo-nickel (II)-Ion, wobei der $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ (F) Übergang durch das Lösungsmittel verdeckt bleibt. Weiterhin tritt in diesem Spektrum eine Schulter bei 895 nm und eine breite Bande bei 995 nm auf. Da Methanol eine Bande bei 965 nm aufweist, ist die Wellenlänge des Ni (II) d-d Überganges nicht genau festzustellen. Durch Vergleich mit Literaturwerten (31, 36) läßt sich die Bande bei 995 nm einem $\{ \text{Ni (II) (GF 91) } \}^{2+}$ Komplex und die Bande bei 895 nm einem $\{ \text{Ni (II) (GF 91)}_2 \}^{2+}$ Komplex zuordnen. Die höherfrequenten d-d Übergänge dieser Komplexe werden von den Banden des Hexaquo-Ions verdeckt. Dies macht sich bemerkbar in einer Umkehrung der Intensitätsverhältnisse des aufgespaltenen $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (F) Überganges, dessen höherfrequente Banden intensiver geworden ist, sowie an der asymmetrischen Verbreiterung des $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (P) Übergangs zu kleineren Wellenlängen. Der Überschuß von Ni (II)-Ionen gegenüber den Aminfunktionen des Liganden von 2/1 läßt erwarten, daß in der Lösung auch einfach aminkoordinierte Ni (II)-Ionen vorliegen. Da der $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ Übergang durch die Bande des Lösungsmittels bei 1150 - 1170 nm verdeckt ist, kann nur indirekt auf das Vorhandensein der $\{ \text{Ni (II) (GF 91)}_0 \}^{2+}$ Komplexe geschlossen werden. Im Vergleich mit dem $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (F) Übergang des Hexaquo-Ions ist diese Bande etwas geringer aufgespalten. Allerdings ist dieses Indiz nicht eindeutig, da wie oben beschrieben auch die höher aminkoordinierten Ni (II) Ionen in diesem Bereich absorbieren.

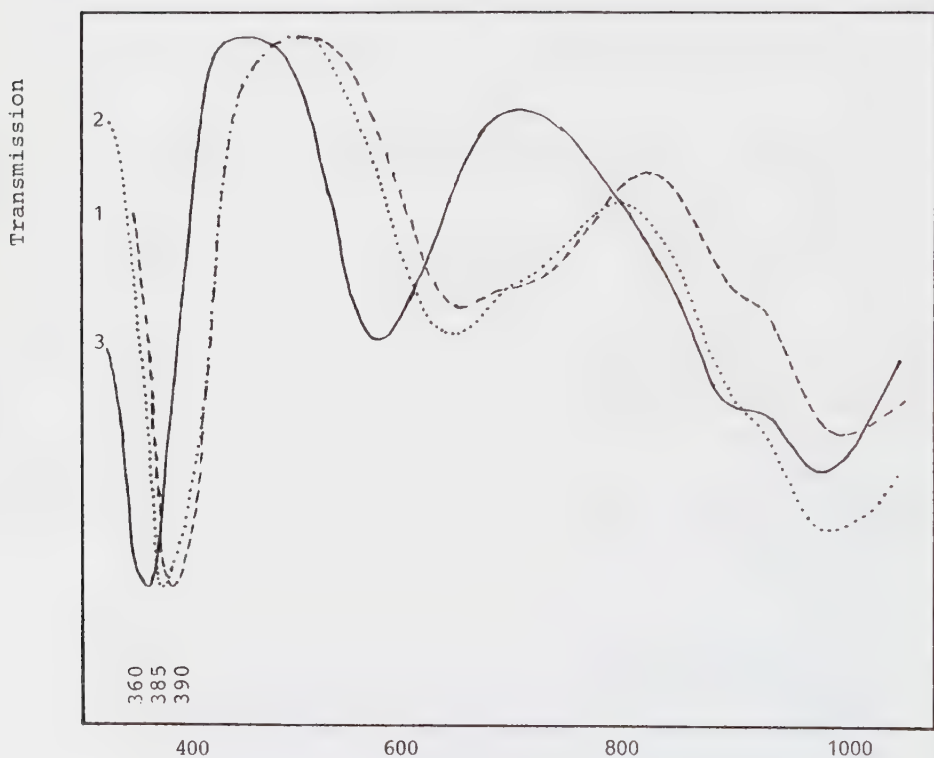


Abb. 24 VIS-IR-Oberton von NiCl_2 (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan in Methanol/Wasser

Molverhältnis: A/1 : (1); 2/1 : (2); 1/2 : (3)

In der 2/1 Mischung von $\text{NiCl}_2/\text{GF 91}$ steht für jede Aminfunktion des Diaminliganden ein Ni (II) -Ion zur Verfügung. Das Spektrum (Abb. 24, 2) zeigt den $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g} \text{ (P)}$ Übergang des Ni (II) -Ions bei 385 nm. Die Bande ist asymmetrisch zu größeren Wellenlängen verbreitert. Dies läßt wieder auf eine Überlagerung mit $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g} \text{ (P)}$ Übergängen von $(\text{Ni (II) GF 91})^{2+}$ und $(\text{Ni (II) (GF 91)}_2)^{2+}$ schließen. Der $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g} \text{ (F)}$ Übergang liegt bei 640 nm und weist eine Schulter bei 715 nm auf. Die Aufspaltung dieser Bande durch die Spin-Bahn Kopplung (31, 36, 37) hat weiter abgenommen. Daraus läßt sich schließen, daß die Anzahl der Ni (II) -Ionen, die sich in einem stärkeren Ligandenfeld (d.h. Aminkoordination) befinden, überwiegt. Die Schulter bei 890 nm und die, durch das Lösungsmittel überlagerte Bande bei 985 nm, weisen wieder auf $(\text{Ni(II) GF 91})^{2+}$ und $(\text{Ni (II) (GF 91)}_2)^{2+}$ Komplexe hin. Daher kann angenommen werden, daß auch in dieser Mischung mit einer 1/1 Stöchiometrie bezüglich Ni (II) -Ion und Aminfunktion nicht nur $(\text{Ni(II) (GF91)}_{0,5})^{2+}$ Ionen vorliegen.

Bei der 1/2 Mischung können von der Stöchiometrie her, bevorzugt $(\text{Ni (II) (GF 92)}_2)^{2+}$ Komplexe gebildet werden, in denen das Ni (II) -Ion von vier Aminfunktionen umgeben ist. Das Spektrum (Abb. 24, 3) zeigt den kurzwelligen d-d Übergang bei 360 nm. Die Bande läßt keine Asymmetrie erkennen. Die mittlere Bande bei 572 nm ist nicht mehr aufgespalten. Zusammen mit der Bande des $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ Überganges bei 890 nm spricht dies für das Vorhandensein von $(\text{Ni (II) (GF 92)}_2)^{2+}$ Komplexen in der Lösung. Die Bande bei 980 nm zeigt durch ihre Verschiebung gegenüber der Bande des Methanols bei 965 nm, daß sich in der Lösung auch noch $(\text{Ni (II) GF 91})^{2+}$ - Komplexe befinden.

VI.7.3. NiCl_2 - Komplexe mit Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan in Lösung

Bei der Herstellung der $\text{NiCl}_2/\text{GF 92}$ Mischungen ergab sich ein ähnliches Problem wie bei den $\text{CuCl}_2/\text{GF-92}$ Mischungen (VI.4.). Mischungen mit einer größeren Zahl von Aminliganden pro Ni II-Ion als beim Molverhältnis von 1 M blieben nicht lange genug in Lösung um ein Spektrum aufnehmen zu können.

In Abb. 25,1 ist das Spektrum der 2/1 ($\text{NiCl}_2/\text{GF 92}$) Mischung dargestellt. Der $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (P) Übergang liegt bei 393 nm an der gleichen Stelle wie der d-d Übergang des Hexaquaonickel (II) Ions (Tab. 24). Die Anwesenheit von Aminonickel-Komplexen äußert sich in einer asymmetrischen Verbreiterung dieser Bande zu kürzeren Wellenlängen. Der $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (F) Übergang bei 695 nm ist nicht aufgespalten. Dies ist wiederum ein Hinweis auf aminkoordinierte Ni(II) Ionen. Die Schulter bis 880 nm wird in Analogie zu den NiCl_2 - Komplexen mit GF 91 (VI.7.2.) einem vierfach aminkoordinierten Ni(II) Ion zugeordnet. Die breite Bande bei 1000 nm kommt durch Überlagerung der Bande des Methanols bei 965 nm mit dem $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ Übergang des Ni(II) zustande. Eine zusätzliche Verbreiterung dieser Bande zu größeren Wellenlängen wird durch die intensive ν (CH) Bande des Liganden und des Methanols bei 1175 nm verursacht. Die Erhöhung des molaren Verhältnisses der Aminliganden auf 1/1 ($\text{NiCl}_2/\text{GF 91}$) bewirkt im Spektrum Abb. 25, 2 nur eine geringe Änderung. Der kurzwellige d-d Übergang liegt unverändert bei 393 nm, allerdings ist die asymmetrische Verbreiterung zu kurzen Wellenlängen etwas stärker geworden. Die mittlere Bande ist gegenüber der 2/1 Mischung zu kleineren Wellenlängen nach 683 nm verschoben und zeigt damit an, daß die Anzahl höher aminkoordinierter Ni (II) Ionen größer geworden ist.

Transmission

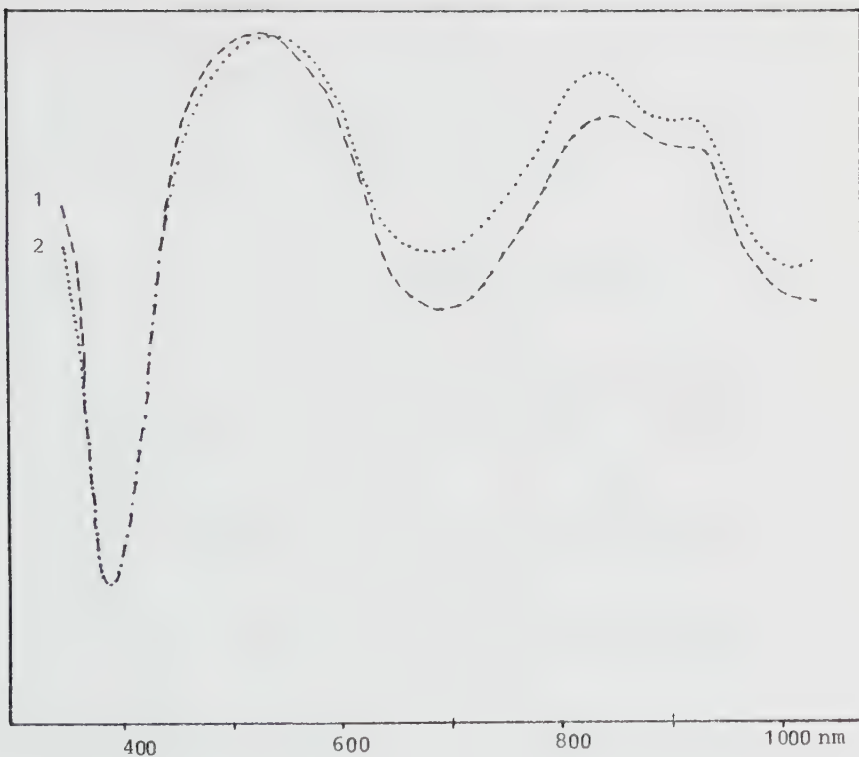


Abb. 25 VIS - IR-Oberton von NiCl_2 /Cyclohexylaminopropyl-trimethoxysilan in Methanol/Wasser

Molverhältnis: 2/1 : (1); 1/1 : (2)

Die Schulter bei 880 nm, die auf vierfach aminkoordinierte Ni (II)-Ionen hinweist, ist etwas deutlicher ausgeprägt. Der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ Übergang liegt nach wie vor bei 1000 nm, aber die Bande wird nicht mehr so stark durch die 3ν (CH) Bande verbreitert.

VI.7.4. Zusammenfassung der Meßergebnisse der $NiCl_2$ -Komplexe in Lösung

Die Spektren der $NiCl_2$ / GF 91 Mischungen zeigen die Abhängigkeit der Lage der d-d-Übergänge von den Ni/Ligand Verhältnissen (Abb. 24). Mit zunehmender Anzahl der Aminfunktionen pro Ni(II)-Ion verschieben sich die d-d Banden zu kürzeren Wellenlängen. Die zunehmende Stärke des Ligandenfeldes hebt auch die Aufspaltung des ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) auf. Weiterhin zeigen die Spektren, daß in der Lösung verschiedene Ni (II)-Aminkomplexe vorliegen. Der Chelateffekt der Diaminliganden scheint die Bildung von $(Ni II (GF91))^{2+}$ und $(Ni (II) (GF91)_2)^{2+}$ -Komplexen zu begünstigen.

Die Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan-Liganden bewirken nur eine geringe Änderung bei der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) Bande, aber die des ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) läßt die Aufspaltung dieses Übergangs an einer asymmetrischen Verbreiterung zu größeren Wellenlängen erkennen. Die Lage des langwelligsten d-d-Überganges bei etwa 1000 nm spricht für das Vorliegen von $(Ni (II) GF 92)^{2+}$ Komplexen.

VI.8. VIS-IR-Oberton-Spektren von heterogenisierten NiCl_2 -Komplexen

VI.8.1. NiCl_2 auf mit (2-Aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilan (GF 91) modifizierten Siliziumdioxid

In Abb. 26, 1 ist das Spektrum des hydratisierten Komplexes A-200 GF 91 I NiCl_2 dargestellt. Die Bande des ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P) - Übergangs geht zur kurzwelligen Seite hin in einen Bereich starker Absorption über. Dies wird wahrscheinlich durch Charge-Transfer Banden der heterogenisierten Aminonickel (II)-Komplexe verursacht, deren Ausläufer bis ins Sichtbare reichen. Vergleicht man den Anstieg der längerwelligen Flanke des ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P) Übergangs mit der von Ni-Komplexen in Lösung (Abb. 24) so erkennt man, daß diese Bande deutlich verbreitert ist. Daher kann angenommen werden, daß diese Bande durch Überlagerung von ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P) Übergängen unterschiedlich koordinierter Ni (II)-Ionen entstanden ist. Die mittlere Bande der ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F) Übergänge ist in zwei Banden bei 613 nm und 650 nm aufgespalten. Dies könnte dem ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F) Übergang eines Ni (II)-Ions entsprechen, das sich in einem Ligandenfeld befindet, das stärker ist, als es durch Wassermoleküle erzeugt wird, das aber nicht ausreicht die Aufspaltung durch Mischung dieses Übergangs mit dem ${}^1\text{E}_g$ -Term (31) zu verhindern. Der Vergleich mit den Spektren der gelösten Komplexe (Abb. 24) macht es aber auf Grund der Lage dieser Banden wahrscheinlicher, daß es sich hierbei um die nicht aufgespaltenen ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F)-Übergänge verschieden koordinierter Ni(II) Ionen handelt. Im Bereich der ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ Übergänge läßt sich keine einzelne Bande mehr erkennen. Der sehr breite Absorptionsbereich spricht wiederum für das Vorliegen von verschiedenen Ni(II)-Komplexen.

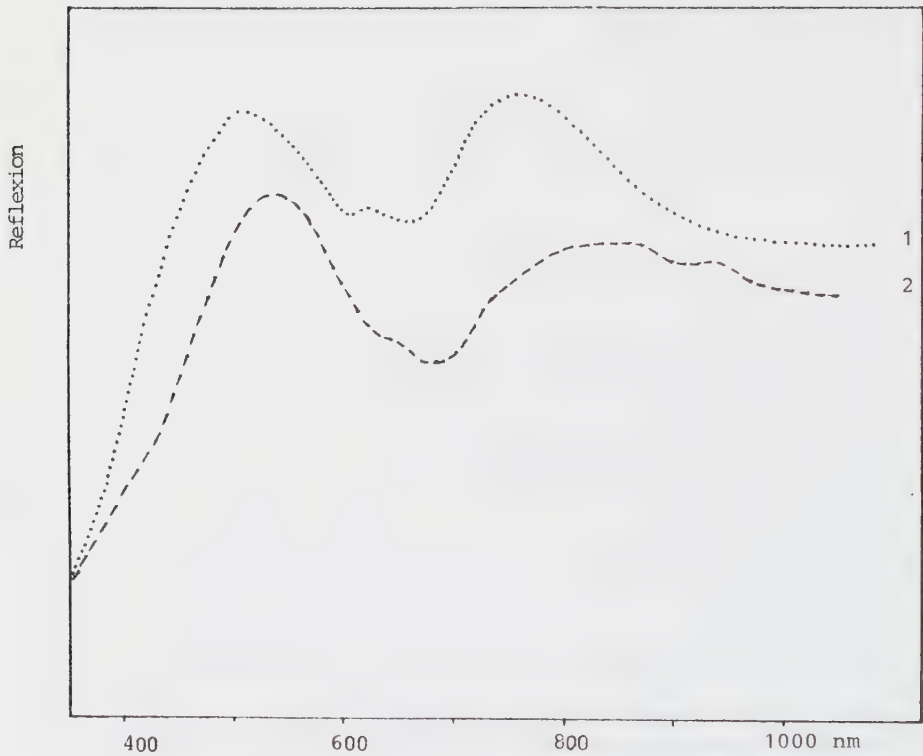


Abb. 26 VIS-IR-Oberton von A-200 GF 91 I NiCl_2

(1) hydratisiert; (2) bei 353 K, 10^{-2} mbar ausgeheizt.

Das Spektrum 2 (Abb. 26) wurde nach dem Ausheizen dieser Probe bei 353 K, 10^{-2} mbar aufgenommen. Die kurzwellige Bande ist noch stärker in Richtung größerer Wellenlängen verbreitert. Dies deutet auf eine Zunahme der Zahl von weniger stark aminkoordinierter Ni (II)-Ionen hin. Der Bereich der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) Übergänge zeigt zwei Banden bei 625 nm und 675 nm. Wobei die zweite Bande gegenüber der kurzwelligen Bande an Intensität zugenommen hat. Sehr schwach angedeutet hat die Bande bei 675 nm noch eine Schulter bei ungefähr 750 nm. Die Verschiebung dieser d-d- Banden zu größeren Wellenlängen gegenüber dem hydratisierten Zustand spricht auch für die Zunahme der Zahl von Aminonickel (II)-Komplexen mit kleinerem Ni/Ligand Verhältnis. Bei den ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ Übergängen tritt eine schmale Bande bei 915 nm auf. Dies könnte eine, durch Überlagerung mit längerwelligen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ Übergängen, verschobene Bande eines $(Ni(II)(GF\ 91)_2)^{2+}$ -Komplexes sein. Die Entfernung der H_2O -Moleküle bei der Dehydratisierung bewirkt auch bei den Ni-Komplexen eine Aufteilung der koordinativen Umgebung des hydratisierten Zustandes (VI.3.), wobei hoch, d.h. vierfach aminkoordinierte Ni (II) Ionen und vermutlich Ni (II)-Ionen mit ein bis zwei Aminfunktionen in der Koordinationssphäre entstehen.

VI.8.2. $NiCl_2$ auf mit Cyclohexylaminpropyltrimethoxysilan (GF 92) modifiziertem Siliziumdioxid

In Abb. 27,1 ist das Spektrum des hydratisierten Komplexes A-380 GF 92 I $NiCl_2$ dargestellt. Der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) Übergang liegt mit 381 nm bei kleineren Wellenlängen als in der 1/1 Lösung (Abb.25, 2). Der Bandenlage nach deutet dies auf zweifach-aminkoordinierte Ni(II)-Ionen hin. Die Bande ist verglichen mit dem Flüssigkeitsspektrum (Abb. 25) zu größeren Wellenlängen hin verbreitert.

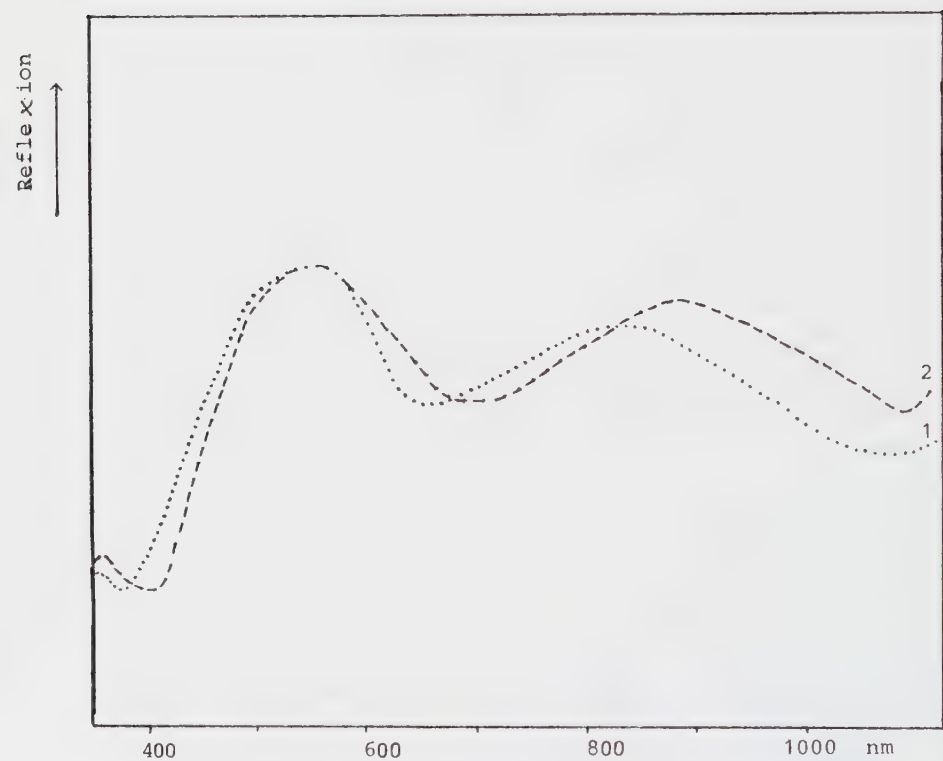


Abb. 27 VIS-IR-Oberton von A-380 GF 92 I NiCl_2

(1) hydratisiert; (2) bei 358 K, 10^{-2} mbar ausgeheizt.

Daher kann angenommen werden, daß auch hier verschiedene Nickel (II)-Komplexe nebeneinander vorliegen. Zur kurzwelligen Seite dieser Bande folgt ein Absorptionsbereich, der von Charge-Transfer-Banden stammen könnte. Die Bande des $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) Übergangs liegt bei 655 nm auch bei höheren Frequenzen als im Flüssigkeitsspektrum der 1/1 $NiCl_2/GF$ 91 Mischung. Die starke asymmetrische Verbreiterung zu größeren Wellenlängen deutet darauf hin, daß diese Bande, durch Überlagerung von Ni(II) Ionen in unterschiedlicher Aminkoordination, verbreitert ist. Die Lage des $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ Übergangs läßt sich auf Grund der Überlagerung mit dem 3 v (CH) Oberton der Liganden nicht feststellen.

Die Dehydratisierung des Komplexes bewirkt eine Verschiebung der Bandenlagen im Spektrum (Abb.21, 2). Der $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P) Übergang bei 400 nm ist sogar etwas zu größeren Wellenlängen verschoben als in den Flüssigkeitsspektren (Abb. 25). Die Bande ist verbreitert, was wiederum auf Überlagerung mit d-d-Übergängen von Ni (II) in unterschiedlicher Umgebung zurückzuführen ist. Das gilt entsprechend auch für den $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) Übergang bei 700 nm. Im Bereich des $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ Übergangs tritt die Bande des 3 v (CH) Obertons deutlicher hervor. D.h. der Anteil von d-d-Übergängen, der im hydratisierten Zustand diese Bande zu kürzeren Wellenlängen verbreiterte, hat abgenommen.

Die Verschiebung der Bandenlagen unter gleichzeitiger Verbreiterung, kann auch hier wieder als eine Änderung in der Koordinationssphäre der Ni (II)-Ionen analog zu den $NiCl - GF$ 91-Komplexen (VI.8.1.) gesehen werden.

VI.9. Zusammenfassung der Ergebnisse der VIS-IR-Oberton-spektren der heterogenisierten Komplexe

Das Phänomen der irreversiblen Dehydratisierung trat am auffälligsten bei den heterogenisierten Kupfer (II) Komplexen auf. Der Farbwechsel der Proben von blau nach grün war auch durch mehrmonatiges Aufbewahren in Wasser nicht rückgängig zu machen.

Man kann davon ausgehen, daß die Metallionen bei der Herstellung in wässriger Suspension (vgl. I.3.) Aminoquo-Komplexe mit möglichst großer Ligandenfeldstabilisierungsenergie bilden. Dies führt, mit den an die Oberfläche gebundenen Aminliganden, nicht zu ideal stöchiometrischen Ion-Aminverhältnissen, wie aber die Lage der d-d-Übergänge im Vergleich mit den Spektren der gelösten Komplexe zeigt, zu drei- bis vierfach aminkoordinierten Ionen bei dem Diaminliganden GF 91 und zu zweifach aminkoordinierten Ionen mit dem Cyclohexylaminopropyliliganden (GF 92). Mit den Daten der AAS Analyse (II.3.) ergibt sich, daß geringere Konzentration der Metallchloridlösung bei der Herstellung der Komplexe zwar einen geringeren Metallgehalt zur Folge hat, aber, wie die Spektren zeigen (VI.3.3., 3.4.), die Metallionen dafür eine höhere (mittlere) Aminkoordination aufweisen. Die Dehydratisierung führt bei allen Komplexen zu einer Verschiebung der d-d-Übergänge zu tieferen Frequenzen unter gleichzeitiger Verbreiterung der Banden. Der Verlust von Wassermolekülen aus der Koordinations-sphäre der Ionen bewirkt eine Verringerung der Ligandenfeldaufspaltung. Es wird angenommen, daß dies eine Verkürzung der Metallionen-Aminligand-Abstände zur Folge hat. Eine mögliche Folge der engeren Metallion-Ligand-Beziehung ist die Änderung der ursprünglich "mittleren Umgebung" in Komplexe mit hohem und niedrigem Ion/Ligand Verhältnis.

Mit dieser Annahme läßt sich die beobachtete Verbreiterung der Banden erklären. Für die Verkürzung der Ion-Ligand Abstände spricht die Ausdehnung von Charge-Transfer-Banden in den Anfang des VIS-Bereichs. Weiterhin kann angenommen werden, daß die Metallionen auch in dehydratisiertem Zustand oktaedrisch bzw. verzerrt oktaedrisch koordiniert sind; denn bei den Spektren der Cu(II)-Komplexe wurden keine wesentlichen Änderungen in den Intensitäten der Banden beobachtet und die Ni-Komplexe behielten die für das oktaedrisch koordinierte Ni (II) Ion typische Anzahl und Lage der d-d-Übergänge bei.

VII. Magnetische Messungen

VII.1. Apparatur, Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden nach der Methode von Faraday-Curie (49) durchgeführt. Die Apparatur ist an anderer Stelle beschrieben (50).

Zur Durchführung der Messungen wurde der Probenraum zunächst im Verlauf von 2h auf 10^{-2} mbar evakuiert und anschließend mit nachgereinigtem Stickstoff auf Atmosphärendruck gefüllt. Die Probentemperatur wurde mit einem Temperaturkonstanter eingestellt. Vor Beginn der Messung mußte teilweise mehrere Stunden auf ausreichende Gewichtskonstanz bei der jeweils gewählten Temperatur gewartet werden. Dann wurde die Gewichtsänderung der Probe im magnetischen Feld bestimmt. Hierbei wurde die magnetische Feldstärke von 4 bis 8 kG in Schritten von 0,5 kG erhöht.

Da die im Exsikkator getrockneten, heterogenisierten Komplexe (I.3.) beim Aufheizen Wasser desorbieren (III.3.) wurden die Proben in der Apparatur bei der jeweils höchsten Meßtemperatur dehydratisiert.

VII.2. Meßergebnisse, Auswertung

Die Grammsuszeptibilität $\chi \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ läßt sich aus den, durch das Magnetfeld hervorgerufenen Gewichtsänderungen Δw der Probe mit folgender Beziehung bestimmen:

$$\chi \cdot 10^{-6} = \frac{(\Delta w) \cdot K}{m} \quad (18)$$

wobei Δw (g) = gemessene Gewichtsänderung im Magnetfeld

$K \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ = Feldabhängige Apparatekonstante

m (g) = Einwaage

Aus Gleichung (18) geht hervor, daß zur Bestimmung der Grammsuszeptibilität χ die Kenntnis der Einwaage m erforderlich ist. Diese ist auf Grund der Desorption von Wasser von der Probenoberfläche von der Temperatur abhängig (III).

Auch die dehydratisierten Proben wiesen ein temperaturabhängiges Gewicht (2 - 3%) auf, da sie offenbar beim Abkühlen wieder Wasser aus dem Probenraum adsorbiert hatten. Zur Berechnung der in den Tabellen 25 - 29 aufgeführten Werte, wurde die gemessene Gewichtsänderung abzüglich der durch das Probengefäß hervorgerufenen Gewichtsänderung verwendet. Die Werte für das Probengefäß wurden in einer separaten Eichmessung ermittelt.

Tabelle 25 Grammsuszeptibilität $\cdot 10^6$ (cm³/g)
von SiO₂ (A-380)

H[kG] T[K]	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
300	-0,430	-0,425	-0,414	-0,417	-0,412	-0,413	-0,417	-0,412	-0,414
310	-0,419	-0,425	-0,421	-0,417	-0,417	-0,417	-0,417	-0,416	-0,417
320	-0,419	-0,417	-0,421	-0,417	-0,417	-0,417	-0,420	-0,419	-0,417
340	-0,408	-0,417	-0,421	-0,417	-0,412	-0,413	-0,413	-0,409	-0,411
360	-0,408	-0,408	-0,414	-0,417	-0,412	-0,413	-0,409	-0,409	-0,408
380	-0,408	-0,408	-0,421	-0,417	-0,417	-0,421	-0,420	-0,416	-0,417

Tabelle 26 Grammsuszeptibilität $\cdot 10^6$ (cm^3/g) des
modifizierten SiO_2 A-380 GF 91 II

	H [kG]								
T [K]	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
320	-0,479	-0,493	-0,493	-0,498	-0,513	-0,508	-0,524	-0,520	-0,533
340	-0,448	-0,464	-0,483	-0,491	-0,492	-0,501	-0,510	-0,514	-0,516
380	-0,458	-0,502	-0,503	-0,498	-0,509	-0,523	-0,523	-0,529	-0,531
420	-0,489	-0,482	-0,491	-0,489	-0,506	-0,512	-0,500	-0,509	-0,517

Tabelle 27 Grammsuszeptibilität $\cdot 10^6$ (cm^3/g) des
des Cu II Komplexes A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

	H [kG]								
T [K]	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
320	0,082	0,074	0,071	0,064	0,056	0,054	0,050	0,046	0,043
340	0,053	0,051	0,038	0,037	0,024	0,027	0,021	0,023	0,015
360	0,012	0,024	0,011	0,006	0,005	0,000	-0,004	-0,005	-0,012
380	0,000	-0,014	-0,012	-0,035	-0,029	-0,032	-0,037	-0,039	-0,041
420	-0,084	-0,071	-0,089	-0,089	-0,096	-0,103	-0,103	-0,101	-0,107

Tabelle 28 Grammsuszeptibilität $\cdot 10^6$ (cm^3/g) des
Cu II-Komplexes A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett)

$\begin{matrix} \text{H [kG]} \\ \text{T [K]} \end{matrix}$	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
300	-0,009	-0,008	-0,006	-0,006	-0,016	-0,025	-0,036	-0,034	-0,043
320	-0,035	-0,023	-0,030	-0,035	-0,047	-0,053	-0,061	-0,066	-0,070
340	-0,074	-0,054	-0,060	-0,066	-0,075	-0,083	-0,089	-0,092	-0,096
360	-0,062	-0,050	-0,062	-0,072	-0,080	-0,092	-0,097	-0,101	-0,108
380	-0,054	-0,060	-0,065	-0,089	-0,089	-0,103	-0,111	-0,117	-0,123
400	-0,073	-0,075	-0,085	-0,099	-0,108	-0,121	-0,131	-0,138	-0,143
420	-0,124	-0,118	-0,128	-0,143	-0,154	-0,162	-0,169	-0,179	-0,181

Tabelle 29 Grammsuszeptibilität $\cdot 10^6$ (cm^3/g) des
Ni-Komplexes A-380 GF 91 I NiCl_2

$\begin{matrix} \text{H [kG]} \\ \text{T [K]} \end{matrix}$	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
300	1,604	1,485	1,379	1,303	1,231	1,176	1,124	1,087	1,038
310	1,557	1,440	1,351	1,262	1,190	1,134	1,083	1,045	1,006
320	1,523	1,412	1,311	1,207	1,135	1,086	1,031	0,990	0,948
340	1,451	1,341	1,242	1,161	1,097	1,040	0,991	0,949	0,905
360	1,395	1,287	1,190	1,115	1,050	0,997	0,947	0,906	0,866
380	1,358	1,237	1,151	1,061	0,999	0,950	0,899	0,859	0,824
400	1,287	1,181	1,096	1,023	0,966	0,908	0,862	0,825	0,789

Die modifizierte Oberfläche (Tab. 26), sowie die heterogenisierten Komplexe (Tab. 27 - 29) weisen eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke auf. Dies ist auf eine ferromagnetische Verunreinigung, wahrscheinlich Eisen, zurückzuführen. Durch eine ferromagnetische Korrektur (50) lassen sich die wahren Suszeptibilitäten ermitteln:

$$\chi = \chi_w + a \cdot \frac{1}{H} \quad (19)$$

$$\text{mit } a = m_v - J_s/m, \quad (20)$$

m = Gesamtgewicht

m_v = Gewicht der ferromagnetischen Verunreinigung

J_s = Sättigungsmagnetisierung

J_s von Fe = 212 (G · cm³/g)

Der Achsenabschnitt χ_w und die Steigung a der Geraden, nach Gleichung (20) wurden numerisch auf einem programmierbaren Taschenrechner, durch lineare Regression, bestimmt. Aus der Steigung a und der Sättigungsmagnetisierung erhält man den Anteil der ferromagnetischen Verunreinigung:

$$\frac{m_v}{m} = \frac{a}{J_s} \quad (21)$$

Die berechneten Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 30 χ_w - Werte $\cdot 10^6$ (cm^3/g) von A-380 GF 91 II

T[K]	a	% Fehler	ppm Fe	χ_w	% Fehler
320	0,39	11,8	1,8	-0,575	1,4
340	0,54	4,9	2,5	-0,585	0,8
380	0,35	20,0	1,6	-0,573	2,0
400	0,33	19,8	1,6	-0,555	2,0

Tabelle 31 χ_w - Wert $\cdot 10^6$ (cm^3/g) von A-380 GF 91 II
CuCl₂ (blau)

T[K]	a	% Fehler	ppm Fe	χ_w	% Fehler
320	0,32	4,5	1,5	0,005	55,0
340	0,31	10,3	1,4	-0,022	26,0
360	0,32	7,7	1,5	-0,050	8,3
380	0,32	13,2	1,5	-0,083	9,2
420	0,24	19,8	1,1	-0,136	6,3

Tabelle 32 χ_w - Werte $\cdot 10^6$ (cm^3/g) vom A-380 GF 91 II
CuCl₂ (violett)

T[K]	a	% Fehler	ppm Fe	χ_w	% Fehler
300	0,54	11,7	2,5	-0,108	9,2
320	0,51	1,0	2,4	-0,133	3,7
340	0,46	5,0	2,2	-0,153	2,6
360	0,60	3,3	2,8	-0,182	1,8
380	0,68	7,1	3,2	-0,207	3,9
400	0,74	3,9	3,5	-0,235	2,0
420	0,68	3,1	3,2	-0,267	1,3

Tabelle 33 χ_w - Werte $\cdot 10^6$ (cm^3/g) von A-380 GF 91 I NiCl₂

T[K]	a	% Fehler	ppm Fe	χ_w	% Fehler
300	4,5	0,7	21,2	0,483	1,2
310	4,5	1,0	21,2	0,451	1,7
320	4,7	1,4	22,0	0,366	3,3
340	4,4	0,9	20,6	0,367	1,8
360	4,2	0,8	20,0	0,343	1,7
380	4,3	0,8	20,2	0,289	2,0
400	4,0	0,9	18,8	0,294	2,1

VII.2.1. Suszeptibilität des Trägermaterials Aerosil A-380
und des modifizierten Siliziumdioxids A-380 GF
91 II

Der Mittelwert der Grammsuszeptibilität des Siliziumdioxids A-380 ergibt sich aus Tab. 25 zu $\chi = -0,415 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$. Eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke liegt nicht vor. Das mit dem Liganden (2-Aminoethyl)-aminopropyltromethoxysilan (GF 91) modifizierte Aerosil hingegen, zeigt eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke. Der korrigierte Wert für die Suszeptibilität wurde zu $\chi_w = -0,572 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$ gefunden. Aerosil A-380 und A-200 enthält nach Hersteller-Angaben etwa 0,003 % Fe_2O_3 (≈ 21 ppm Fe). Eine für ein vergleichbares SiO_2 (A-200) durchgeführte Aktivierungsanalyse (20) ergab einen Gehalt von 77,1 ppm Fe. Die in Tabelle 30 aufgeführten Werte zeigen, daß das modifizierte Aerosil A-380 GF 91 II etwa 1,8 ppm Fe enthält. Offenbar wird bei der Modifizierung (X.2.) ein Teil des im Aerosil enthaltenen Fe_2O_3 reduziert. Diese Reduktion erfolgt wahrscheinlich beim Rückflußkochen mit Methanol.

VII.2.2. Suszeptibilität der heterogenisierten Komplexe

In den Tabellen 31, 32, 33 sind die korrigierten Suszeptibilitäten der Cu- und Ni-Komplexe zusammengestellt. Die bei der ferromagnetischen Korrektur berechneten Werte des Fe-Gehaltes sind mit 1,5 - 3,5 ppm für die Cu-Komplexe auf modifiziertem Aerosil A-380 GF 91 II etwa vergleichbar (Tab. 31, 32) mit denen des modifizierten Aerosils A-380 GF 91 II ohne Cu-Komplex (Tab. 30). Der Ni-Komplex auf A-380 GF 91 I weist einen Eisengehalt von ca. 20 ppm auf. Der höhere Eisengehalt ist wahrscheinlich auf einem

höheren Reduktionsgrad des Eisenoxids in A-380 zurückzuführen (X.3.6.). Das ausgeheizte Aerosil wurde bei diesem Ansatz 6 h in Methanol rückflußgekocht, wohingegen das Aerosil für die Charge A-380 GF 91 II nur 2 h mit Methanol behandelt wurde.

Für die Metall -Komplexe soll nun die magnetische Suszeptibilität berechnet werden, die durch die Metallionen hervorgerufen wird. In Gleichung (18) wurde Δw als die durch das Magnetfeld verursachte Gewichtsänderung der Probe definiert. Betrachtet man Δw und m (Einwaage) als zusammengesetzte Größen, nämlich $\Delta w = \Delta w (\text{Metall}) + \Delta w (\text{Träger})$ und $m = m (\text{Metall}) + m (\text{Träger})$, so läßt sich Gleichung (18) schreiben als: $\chi_g = \text{Gesamtsuszeptibilität}$

$$\chi_g = \frac{(\Delta w (\text{Me}) + \Delta w (\text{Tr})) \cdot K}{m (\text{Me}) + m (\text{Tr})} ; \text{Me} = \text{Metall}, \text{Tr} = \text{Träger}$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit $\frac{m (\text{Me}) + m (\text{Tr})}{m (\text{Me}) \cdot m (\text{Tr})}$ folgt:

$$\chi_g \cdot \frac{m (\text{Me}) + m (\text{Tr})}{m (\text{Me}) \cdot m (\text{Tr})} = \frac{1}{m (\text{Tr})} \cdot \frac{\Delta w (\text{Me}) \cdot K}{m (\text{Me})} +$$

$$+ \frac{1}{m (\text{Me})} \cdot \frac{\Delta w (\text{Tr}) \cdot K}{m (\text{Tr})}$$

Mit $\frac{\Delta w \cdot K}{m} = \chi$ erhält man

$$\chi_g \frac{m (\text{Me}) + m (\text{Tr})}{m (\text{Me}) \cdot m (\text{Tr})} - \frac{1}{m (\text{Me})} \cdot \chi_{\text{Tr}} = \frac{1}{m (\text{Tr})} \cdot \chi_{\text{Me}}$$

Nach Multiplikation mit $m (\text{Tr})$ und Umordnung folgt:

$$\chi_g + (\chi_g - \chi_{\text{Tr}}) \frac{m (\text{Tr})}{m (\text{Me})} = \chi_{\text{Me}} \quad (18.1.)$$

Hierbei bedeutet:

$\chi_g \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ gemessene Grammsuszeptibilität der Gesamtprobe

$\chi_{\text{Tr}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ Grammsuszeptibilität des Trägermaterials

$\chi_{\text{Me}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ Grammsuszeptibilität des Metallions

$m(\text{Tr}) / m(\text{Me})$ Gewichtsverhältnis Träger/Metall

Aus den Grammsuszeptibilitäten lassen sich durch Multiplikation mit dem Atomgewicht des Metalls die Molsuszeptibilitäten χ_M berechnen. Zur Berechnung der experimentellen Zahl der Bohr'schen Magnetonen n_{exp} , muß χ_M noch mit Hilfe der Pascalschen Konstanten (34, 59) um den diamagnetischen Anteil des Metallions und der beiden Cl^- Ionen korrigiert werden. Hierbei wird angenommen, daß sich keine Wassermoleküle in der Koordinationssphäre befinden. Die so berechneten korrigierten Suszeptibilitäten χ'_M sind zusammen mit χ , χ_M und $m(\text{Tr}) / m(\text{Me})$ in den Tabellen 34 - 36 aufgeführt:

Tabelle 34 Korrigierte molare Suszeptibilität von Cu (II) in A-380 GF 91 (II) CuCl_2 (blau)

T (K)	$\frac{m(\text{Tr})}{m(\text{Me})}$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$
320	35,133	20,262	1287,7	1347,3
340	32,902	18,091	1149,7	1209,3
360	32,427	16,880	1072,7	1132,3
380	32,220	15,676	996,2	1055,8
420	32,034	13,841	879,6	939,2

Tabelle 35 Korrigierte molare Suszeptibilität von Cu
(II) in A-380 GF 91 (II) CuCl_2 (violett)

T (K)	$\frac{m}{m} \frac{(\text{Tr})}{(\text{Me})}$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$
300	45,488	20,989	1333,9	1393,5
320	45,135	19,704	1252,2	1311,8
340	44,923	18,665	1186,2	1245,8
360	44,772	17,302	1099,5	1159,1
380	44,695	16,102	1023,3	1082,9
400	44,657	14,819	941,8	1001,4
420	44,623	13,352	848,5	908,1

Tabelle 36 Korrigierte molare Suszeptibilität von
Ni (II) in A-380 GF 91 I NiCl_2

T (K)	$\frac{m}{m} \frac{(\text{Tr})}{(\text{Me})}$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_{\text{Ni}} \cdot 10^6$
300	85,788	90,963	5339,5	5399,1
310	85,608	88,036	5167,7	5227,3
320	85,371	80,401	4719,5	4779,1
340	84,936	80,114	4702,6	4762,2
360	84,665	77,786	4566,0	4625,6
380	84,588	73,145	4293,6	4353,2
400	84,405	73,423	4309,9	4369,5

Aus den korrigierten molaren Suszeptibilitäten χ_M erhält man nach Gleichung (22) das experimentelle magnetische Moment μ_{exp} (49):

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{3RT \chi_M}}{N_L}, \quad (22)$$

wobei $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ (erg Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$

$T \text{ (K)}$ Meßtemperatur

$N_L \text{ (Mol}^{-1}\text{)} = 6,023 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl.

Das experimentelle magnetische Moment wird gewöhnlich in Einheiten des Bohr'schen Magnetons μ_B angegeben (34):

$$n_{\text{exp}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B} = \frac{\sqrt{3RT \chi_M}}{\mu_B \cdot N_L}, \quad (23)$$

wobei $\mu_B \cdot N_L = 5585 \text{ (erg Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$

Die mit dieser Beziehung berechneten Werte sind in Tabelle 37 zusammengestellt:

Tabelle 37 Experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen

Probe	T(K)	n_{exp}
A-380 GF 91 II CuCl_2 blau	320	1,86
A-380 GF 91 II CuCl_2 viol.	300	1,83
A-380 GF 91 I NiCl_2	300	3,60

VII.3. Zusammenfassung der magnetischen Messungen

Die in Tabelle 37 angegebenen Werte für die experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen für Cu (II) und Ni (II) entsprechen Literaturwerten für Cu (II) bzw Ni (II)-Ionen in oktaedrischer Umgebung (49, 54). So wird z.B. für $(\text{Cu}(\text{en})_2)(\text{ClO}_4)$ bei Raumtemperatur $n_{\text{exp}} = 1,89$ und für $(\text{Ni}(\text{en})_3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur $n_{\text{exp}} = 3,16$ angegeben (54). Für die Auswertung nach Gleichung (23) wurde die Gültigkeit des einfachen Curie Gesetzes $\chi'_M = \frac{C}{T}$ angenommen (34). Dies setzt voraus, daß es sich bei den untersuchten Proben um magnetisch verdünnte Substanzen handelt. Da sich bei den heterogenisierten Komplexen die Metallionen auf der Oberfläche in einem Überschuß an Liganden befinden (II.3.), ist das sicher berechtigt.

Diese Ergebnisse bestätigen unabhängig von den Untersuchungen im UV-VIS Bereich, daß auf der Oberfläche im dehydratisierten Zustand zweiwertige Komplexe mit zumindest angenähert oktaedrischer Koordination vorliegen.

Die Reflektionsspektren (VI) zeigen aber, daß auf der Oberfläche nach der Dehydratisierung Komplexe mit einer unterschiedlichen Anzahl von Aminliganden vorliegen. Dies wird auch durch die ESR-Messungen bekräftigt.

Nähere Aussagen über die Koordination der Cu (II) und Ni (II) Ionen lassen sich aus den Suszeptibilitätsmessungen nicht treffen, da der gemessene Effekt einen Mittelwert über alle Komplexe darstellt.

VIII. ESR-Messungen

VIII.1. Einleitung

Die Messung der Elektronenspinresonanz ist eine Methode, die sich auf Systeme anwenden läßt, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten. Aus der Resonanzbedingung $h \nu = g \beta H$ (h = Plancksche Konstante, g = g -Wert des Elektrons, β = Bohrsches Magneton, H = Magnetfeldstärke) läßt sich ableiten, daß die Resonanzfrequenz von der magnetischen Feldstärke am Ort des Elektrons abhängt. Die zusätzlich zum angelegten Magnetfeld vorhandenen Bahnmomentbeiträge bewirken eine Abweichung des g -Wertes vom theoretischen Wert 2,00. Die Lage der ESR-Absorptionslinie wird somit, im Fall der Übergangsmetallionen durch die Koordination der Ionen beeinflusst. Durch ESR-Messungen an den heterogenisierten Komplexen sollten daher unterschiedlich koordinierte Metallionen festgestellt werden können und im Vergleich mit Literaturdaten, sowie Messungen von gelösten Komplexen zugeordnet werden können.

VIII.1.1. Durchführung der Messungen, Apparatur

Die Messungen wurden im Institut für physikalische Biochemie der Universität München durchgeführt. Das ESR-Spektrometer vom Typ JE PX der Firma Jeol ist an anderer Stelle (60) beschrieben.

Als Probengefäß für die pulverförmigen und flüssigen Proben wurden ESR-Quarzröhrchen verwendet. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur im X-Band gemessen. Als externer Standard diente ein vom Hersteller gelieferter Standard (MnO auf MgO).

VIII.2. ESR-Spektren von CuCl_2 -Komplexen mit (2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan in Lösung

VIII.2.1. Herstellung der gelösten Cu (II)-GF 91 - Komplexe

Als Lösungsmittel für die 1-molaren Lösungen von CuCl_2 und GF 91 wurde ein Gemisch aus fünf Volumeneinheiten Methanol und sechs Volumeneinheiten Wasser verwendet (VI.1.). Für die ESR-Messungen wurden Proben mit den Molverhältnissen 4/1 bis 1/4 (Cu / Ligand) frisch hergestellt und in ESR-Quarzröhrchen gefüllt.

VIII.2.2. Meßergebnisse

Die erhaltenen ESR-Signale für die Komplexe in Lösung sind in Abb. 28 zusammengestellt, wobei auf das Einzeichnen des Spektrums 6 mit dem Mischungsverhältnis von 3/1 verzichtet wurde, da es sich nur unwesentlich von Spektrum 5 und 7 unterscheidet.

VIII.2.3. Interpretation der Messungen

Das ESR Spektrum der 4/1 Mischung (Abb. 28) zeigt einen intensiven Peak mit Wendepunkt bei 3095 G, auf dessen Flanke eine Schulter bei 3203 G und ein zweiter Peak bei 3265 G zu erkennen ist. Das intensive Signal mit einem g-Wert von 2,21 kann auf Grund des Mischungsverhältnisses dem nicht komplexierten Cu^{2+} Ion zugeordnet werden. In der Literatur werden g-Werte für Cu^{2+} von 2,247 für CuCl_2 Pulver (54) und 2,16 für CuCl_2 in Methanol (55) angegeben.

rel. Einh.

Abbildung 28

ESR - Spektren

$\text{CuCl}_2/\text{GF91}$ Mischungen
in Methanol-Wasser

ESR 1 : $\text{CuCl}_2/\text{GF91}$
4 : 1

ESR 2 : $\text{CuCl}_2/\text{GF91}$
3 : 1

ESR 3 : $\text{CuCl}_2/\text{GF 91}$
2 : 1

ESR 4 : $\text{CuCl}_2/\text{GF 91}$
1 : 1

ESR 5 : $\text{CuCl}_2/\text{GF91}$
1 : 2

ESR 7 : $\text{CuCl}_2/\text{GF91}$
1 : 4

GF91 =



Die Schulter wird durch eine komplexierte Cu^{2+} Spezies mit einem g-Wert von ca. 2,14 verursacht. Vergleichbare Literaturwerte werden für Methylamin- CuCl_2 Komplexe in Methanol (55) zu $g = 2,13$ angegeben. Dies legt nahe, daß es sich hier um Cu (II)-Monoaminkomplexe handelt, die dadurch entstehen können, daß ein GF 91 Ligand zwei Cu^{2+} Ionen komplexiert. Das dritte ESR-Signal mit dem g-Wert von 2,10 kann dem $(\text{Cu(II)} (\text{GF } 91))^{2+}$ Komplex zugeordnet werden. Die Tatsache, daß trotz eines Überschusses von Cu^{2+} Ionen dieser Komplex entsteht läßt darauf schließen, daß diese Form durch den Chelat-Effekt begünstigt wird.

Die Frage nach den relativen Konzentrationen dieser drei Cu^{2+} Spezies läßt sich nur unvollständig beantworten. Das liegt grundsätzlich daran, daß die ESR-Signale sich überlappen und daher eine Auswertung einer gewissen Willkür unterliegt. Ein zweites Problem ist durch die Aufzeichnung des ESR-Signals als erste Ableitung der Absorptionsspektren gegeben. Da die Konzentration der Ionen proportional der Fläche des Absorptionssignals ist, muß das aufgezeichnete Signal zweifach integriert werden. Im vorliegenden Fall kann durch die Überlappung der Signale die Peak-zu-Peak-Höhe nicht bestimmt werden. Weiterhin ist es möglich, daß die Absorptionssignale der verschiedenen Cu^{2+} Komplexe unterschiedliche Halbwertsbreiten haben. Um wenigstens eine Abschätzung der relativen Konzentrationen der freien Cu^{2+} -Ionen und der zweifach koordinierten Cu^{2+} -Ionen des Cu (II) GF 91 Komplexes zu erhalten, wurde die Kurve numerisch zweifach integriert. Das Verfahren wurde mit Hilfe eines programmierbaren Rechners durchgeführt. Zur zweifachen Integration des Cu (II) GF 91 Spektrums wurde das ESR Signal beginnend beim Wendepunkt (3266 Gauß) bis 3510 G verwendet. Von dieser Fläche werden zur Korrektur ein Flächenstück (Untergrund)

des Cu^{2+} Signals von 2510 bis 2754 G abgezogen. Die letztlich berechnete Konzentration von 27% Cu^{2+} - GF 91 ist mit Sicherheit zu groß, da maximal 25% möglich sind und zudem noch der $((\text{Cu}(\text{II}))_2 \text{ GF 91})^{2+}$ -Komplex vorliegt. Trotzdem läßt sich aber sagen, daß der größte Teil der in dieser Mischung vorhandenen Cu^{2+} Komplexe als Cu^{2+} -GF 91 Komplexe vorliegt.

Die ESR-Spektren 2 (3/1) und 3 (2/1) (Abb. 28) zeigen, daß bei abnehmendem Überschuß an Cu^{2+} -Ionen die Signale des einfach und zweifach aminkoordinierten Cu^{2+} -Ions deutlicher hervortreten. Bei einer 1/1 Mischung könnte man erwarten, daß der $(\text{Cu}(\text{II}) \text{ GF 91})^{2+}$ -Komplex bevorzugt gebildet wird. Spektrum 4 (1/1) zeigt, daß dies zutrifft. Außerdem tritt aber das Signal einer weiteren Cu^{2+} Spezies auf. Unter Berücksichtigung der Spektren 5 (1/2) und 7 (1/4) läßt sich dieses neue Signal einem vierfach aminkoordinierten Cu^{2+} -Ion zuordnen. Da hierfür pro Cu^{2+} -Ion zwei GF 91 Liganden benötigt werden, läßt sich verstehen, daß im Spektrum 4 neben $(\text{Cu GF 91})^{2+}$ und $((\text{Cu}(\text{II}))_2 \text{ GF 91})$ -Komplexen auch freie Cu^{2+} -Ionen nachgewiesen werden können. Weiterhin fällt auf, daß das Minimum der freien Cu^{2+} -Ionen bei 3032 G stark verbreitert ist und eine zusätzliche Stufe bei 3076 G enthält. Hier liegt wahrscheinlich eine Zwischenstufe des freien Cu^{2+} und des einfach amin-koordinierten Cu^{2+} -Ions vor. Dies zeigt, daß die freien Cu^{2+} -Ionen und Cu^{2+} -Aminkomplexe miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen. Im Spektrum 5 sind freie Cu^{2+} -Ionen nur noch durch eine Schulter bei ~ 3000 G angedeutet. Das Signal des einfach amin-koordinierten Cu^{2+} bildet zusammen mit dem Minimum des $(\text{Cu GF 91})^{2+}$ Signals ein breites Minimum bei 3200 G. Der intensive Peak mit Wendepunkt bei 3353 G wird durch ein vierfach koordiniertes $(\text{Cu}(\text{II}) (\text{GF 91})_2)^{2+}$ Ion hervorgerufen.

Qualitativ das gleiche Spektrum zeigt die 1/4 Mischung. In diesem Fall (Spektrum 7 (1/4)), ist das Gleichgewicht der Komplexe noch weiter zur Seite des $(\text{Cu}(\text{GF } 91)_2)^{2+}$ Ions verschoben. Aber es tritt nach wie vor das Maximum des $(\text{Cu}(\text{II})(\text{GF } 91))^{2+}$ Ions auf und das vorausgehende breite Minimum läßt darauf schließen, daß auch einfach koordinierte Cu^{2+} Ionen vorliegen.

VIII.2.4. Zusammenfassung

Das ESR Spektrum 4 der 1/1 Mischung ist ein Beispiel dafür, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Cu-GF 91-Komplexen vorliegt (VI.1.). Die in den Spektren ESR 1 bis ESR 4 (Abb. 28) zunehmende Verbreiterung des Minimums des Peaks der freien Cu^{2+} -Ionen ist auch ein Hinweis auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Komplexen. Der $(\text{Cu}(\text{II})(\text{GF } 91)\text{Cl}_2)$ -Komplex wird in allen Mischungen gefunden. Dies ist auf den Chelat-Effekt zurückzuführen. Der sterische und entropische Vorteil den die zweite Aminfunktion des GF 91 Liganden besitzt, spielt sicher auch eine Rolle bei der Bildung des $(\text{Cu}(\text{II})(\text{GF } 91)_2)\text{Cl}_2$ Komplexes. Daher ist es verständlich, daß ein dreifach koordiniertes Cu^{2+} -Ion nicht nachgewiesen werden kann. Eine weitergehende Koordination des vierfach koordinierten Cu^{2+} -Ions wurde selbst bei der 1/4 Mischung nicht beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf die sterische Hinderung der Liganden zurückzuführen.

Bei der Interpretation der optischen Spektren der Cu (II) GF 91 Komplexe in Lösung (VI.1.1.) konnten anhand der Bandenlagen die Komplexe des einfach und vierfach aminkoordinierten Cu (II)-Ions identifiziert werden. Das Vorhandensein von weiteren Cu (II)-GF 91 Komplexen in der Lösung war auf Grund der Breite der Banden plausibel. Eine genauere Unterscheidung der im Lösungsgleichgewicht vor-

liegenden Komplexe war jedoch nicht möglich. Hier erweist es sich als Vorteil, daß zur Untersuchung der Cu (II)-Komplexe die Methode der ESR-Spektroskopie angewendet werden kann.

VIII.3. Die ESR Spektren der heterogenisierten Komplexe

VIII.3.1. Meßergebnisse

In den Abb. 29 bis 33 sind die ESR-Spektren der heterogenisierten Komplexe dargestellt. Für NiCl_2 -Komplexe konnten keine ESR-Signale gefunden werden. Auch von den CuCl_2 -GF 92 - Komplexen und dem CuCl_2 -SLM 50832 - Komplex konnten nach dem Trocknen keine Signale aufgenommen werden.

VIII.3.2. Interpretation der Messungen

Die theoretische Behandlung der ESR-Spektren (53) von Pulvern ergibt, daß man für Systeme mit axialer Symmetrie zwei Absorptionslinien (g I, g II) erwarten kann. Die Spektren der heterogenisierten Komplexe weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit in der Literatur (38, 57, 58) beschriebenen ESR-Spektren von Cu-Aquo-, und Cu-Amin-Komplexen auf, bei denen die Cu (II) Ionen in oktaedrischer bzw. verzerrt oktaedrischer Umgebung vorliegen. Allerdings sind die Resonanzlinien der heterogenisierten Komplexe etwa doppelt so breit wie die in der Literatur beschriebenen, wenn man den Peak-Peak Abstand als Maßstab heranzieht. Der Vergleich der ESR-Spektren der heterogenisierten Komplexe mit ihren Analoga in Lösung zeigt, daß die Signale erheblich verbreitert sind. Zwischen dem

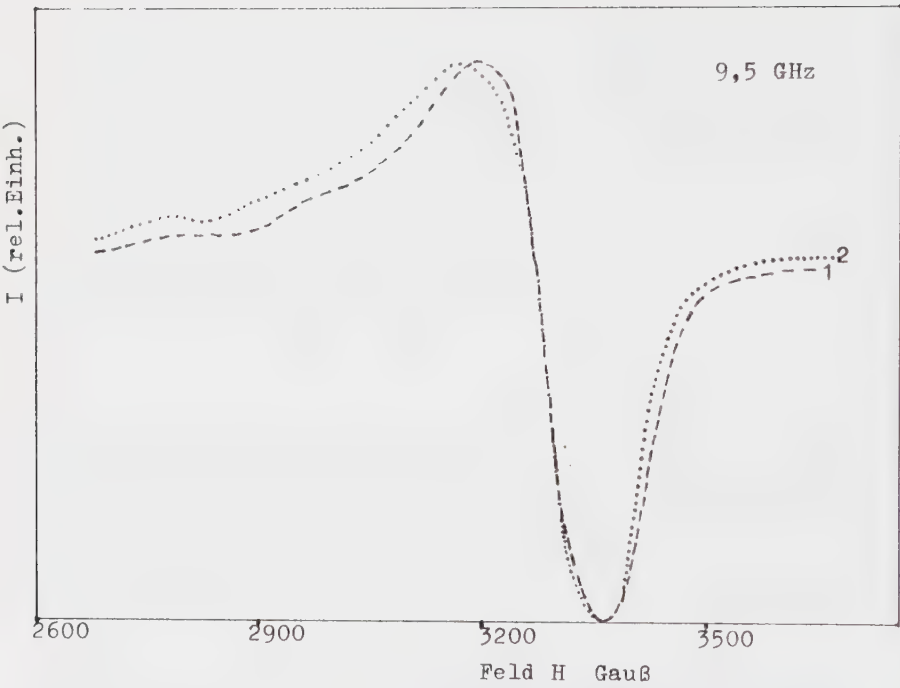


Abb.29 : A380-GF91-II CuCl_2 blau, hydratisiert (1)
grün, dehydratisiert (2)

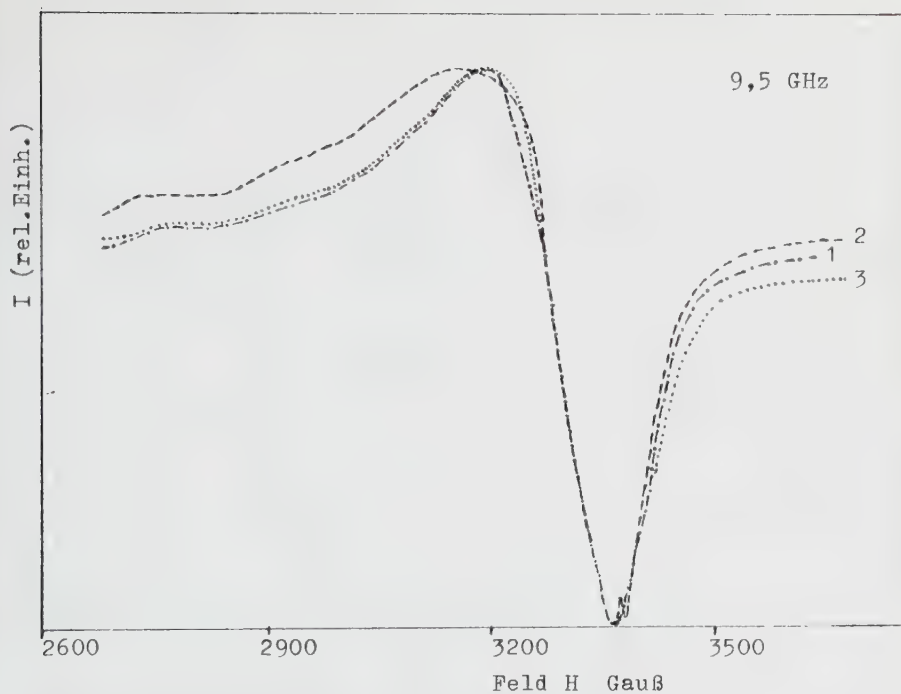


Abb. 30 : A200-GF91-III CuCl_2 hydratisiert (1)
dehydratisiert (2) rehydratisiert (3)

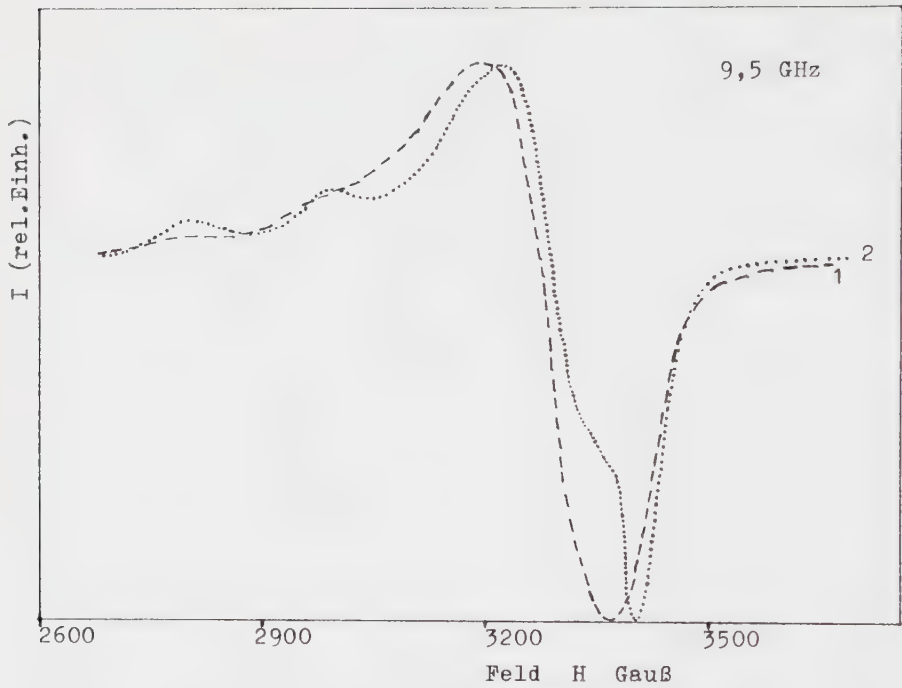


Abb.31 : A380-GF91-II CuCl_2 blau, hydratisiert (1)
violett, hydratisiert (2)

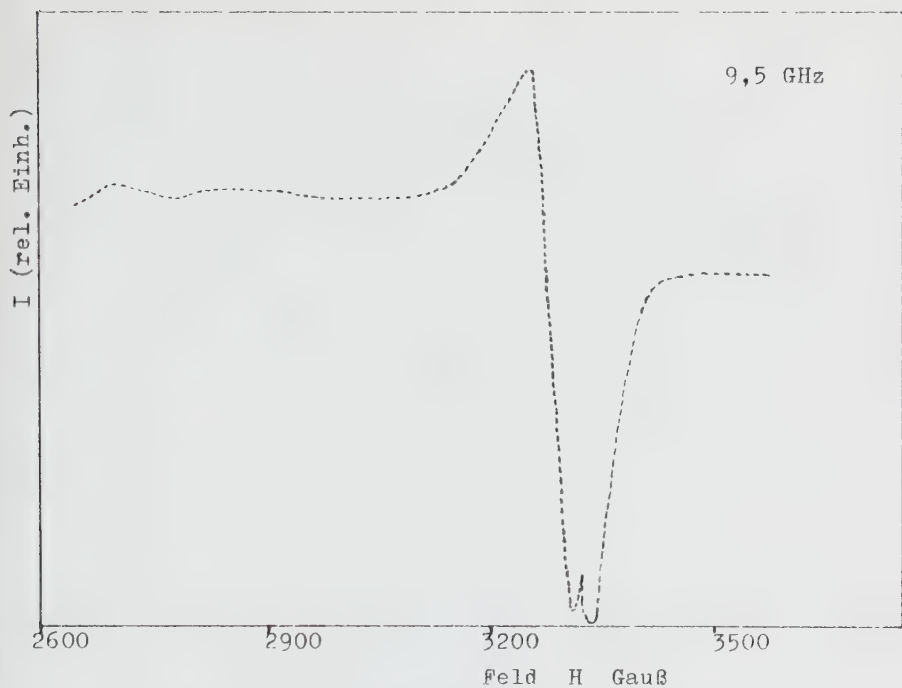


Abb.32 : A380-GF92-I CuCl_2 hydratisiert

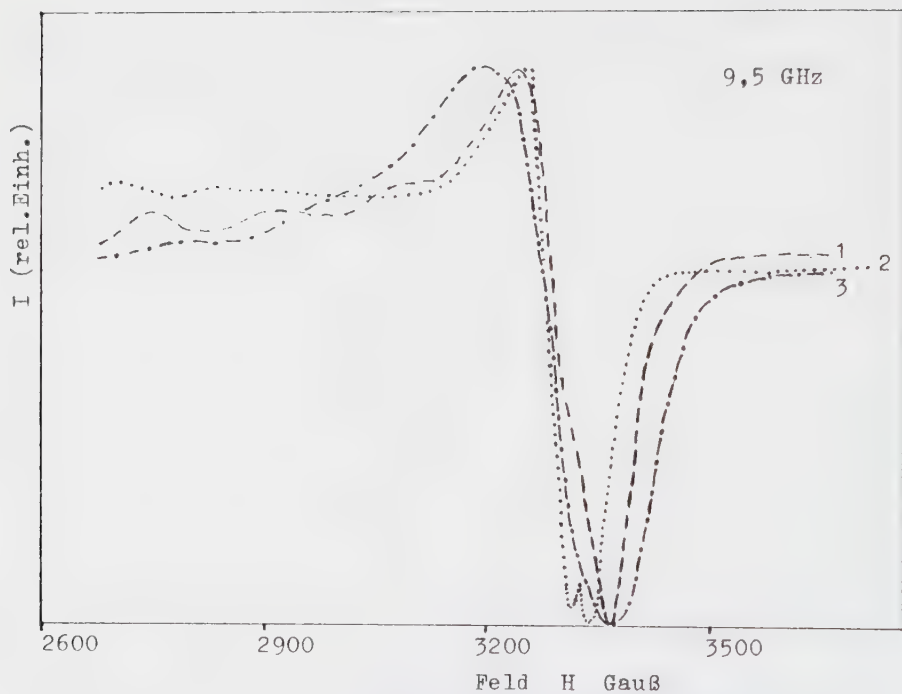


Abb.33 : N20-SLM50832 CuCl_2 hydratisiert (1) - - - -
 A380- GF92-I CuCl_2 hydratisiert (2)
 A380- GF91-II CuCl_2 hydratisiert (3) -·-·-·-

Minimum und Maximum des ESR-Signals der heterogenisierten Cu-Komplexe liegen (bei 9,5 GHz) 140 bis 200 G gegenüber etwa 40 G bei den gelösten Komplexen. Eine Linienverbreiterung bei Pulver-Spektren gegenüber Lösungsspektren ist zwar auf Grund der Spin-Dipol-Wechselwirkung (53) zu erwarten, doch dies ist hier sicher nicht die alleinige Ursache. Vielmehr muß angenommen werden, daß sich Cu (II)-Ionen mit unterschiedlicher Anzahl von Aminliganden auf der Oberfläche des modifizierten Aerosils befinden. Dafür spricht die unsymmetrische Form der ESR-Signale. Dies ist in Abb. 31 besonders deutlich zu erkennen. Bei den Cyclohexylamin-Liganden (Abb. 32) ist die ESR-Kurve sogar getrennt. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die breiten ESR-Signale durch Überlagerung von Absorptionslinien verschiedener Cu II Spezies entstanden sind. Es erscheint daher nicht sinnvoll, den Spektren der heterogenisierten Komplexe g-Werte zu entnehmen. Ein Vergleich dieser Spektren mit den ESR-Spektren der Cu II-Komplexe in Lösung wird daher anhand der relativen Lage der Peaks durchgeführt. Dazu wird die Lage der Maxima und Minima der Lösungsspektren bei 9,5 GHz in Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38 Peaklagen der $\text{CuCl}_2/\text{GF 91}$ Komplexe in Lösung

Aminfunktionen pro Cu II	Max (Gauß)	Min (Gauß)
1	3156	3190
2	3220	3260
4	3300	3350

VIII.3.3. A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

In Abb. 29 sind die ESR-Spektren des hydratisierten (Spektrum 1) und des dehydratisierten (Spektrum 2) Diaminkomplexes widergegeben. Das Trocknen des blauen Komplexes führte zu einer irreversiblen Farbänderung nach grün (VI., X.). Im ESR-Spektrum äußert sich dieser Vorgang durch eine Verbreiterung und Verschiebung des Maximums von 3202 G nach 3173 G. Das Minimum bei 3374 G verändert seine Lage nur unwesentlich nach 3370 G, aber es wird etwas schmaler. Dies läßt sich verstehen wenn man annimmt, daß bei den vermutlich vierfach aminkoordinierten Cu(II)-Ionen die Anzahl der unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten (bezüglich Ligand-Cu (II)-Abstand) verkleinert wird. Die Verschiebung des Maximums zu kleinerem Feld bedeutet eine Zunahme der einfach bis zweifach aminkoordinierten Cu(II)-Komplexe. Die Verbreiterung des Maximums wird höchstwahrscheinlich durch eine verstärkte Wechselwirkung der Cu(II)-Ionen mit der Oberfläche hervorgerufen.

VIII.3.4. A-200 GF 91 III CuCl_2

Der Vergleich der ESR-Spektren 1 und 3 in Abb. 30 für die hydratisierten und rehydratisierten Cu(II)-Komplexe zeigt bis auf den Verlauf des Maximums weitgehende Übereinstimmung. Spektrum 2 des dehydratisierten Pulvers zeigt im Maximum die typische Verbreiterung und eine Verschiebung um 35 G zu tieferem Feld. Auch hier läßt sich dies durch eine Zunahme der einfach amin-koordinierten Cu(II)-Komplexe deuten. Das Minimum behält wieder seine Lage bei und wird etwas schmaler. Interessanterweise wird hier jedoch das Minimum in zwei Peaks aufgespalten. Dadurch wird, im Sinne der bei VIII.3.3. gegebenen Erklärung besonders deutlich,

daß sich der Abstand der Liganden bei Dehydratisierung zu den Cu (II)-Ionen verringert und somit eine Aufteilung der ursprünglich "mittleren Anzahl" von Liganden pro Cu (II)-Ion eintritt (VI.9.).

VIII.3.5. A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett) und
A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

In Abb. 31 läßt sich erkennen, daß es auch eine andere Möglichkeit gibt definiertere Verhältnisse der Koordination zu erhalten. Die violette Probe (Spektrum 2) unterscheidet sich von der blauen nur durch einen geringeren Cu-Gehalt (s. II.3.). Dadurch stehen bei der violetten Probe etwa vier Diaminliganden pro Cu (II)-Ion gegenüber drei bei der blauen Probe zur Verfügung. Das Maximum der violetten Probe (Spektrum 2) liegt bei höherem Feld (3225 G / 3202 G) bereits im Bereich der zweifach aminkoordinierten Cu (II)-Ionen (VIII.3.2.). Das Minimum bei 3409 G ist wesentlich schmaler als bei der blauen Probe (Tab. 38) was darauf schließen läßt, daß in der violetten Probe überwiegend gleichartig koordinierte Cu (II)-Ionen vorliegen.

VIII.3.6. A-380 GF 92 I CuCl_2

Auch bei den Cyclohexylamin-Cu (II)-Komplexen (Abb. 32) existieren auf der Oberfläche Cu (II)-Ionen in verschiedener Koordination. Der Verlauf des ESR-Signals mit Maximum bei 3250 G und aufgespaltenem Minimum bei 3340 G läßt allerdings darauf schließen, daß die Unterschiede in der Koordination ausgeprägter sind. Zum einen ist das Maximum schmaler als bei den Diaminkomplexen und zum anderen tritt die Aufspaltung des Minimums bereits im hydratisier-

ten Zustand auf. Es liegt nahe anzunehmen, daß die sterische Wirkung der Cyclohexylgruppe dafür verantwortlich ist. Vermutlich liegen auf der Oberfläche Komplexe mit zwei und drei Aminliganden pro Cu (II)-Ion vor.

VIII.3.7. N-20 SLM 50832 CuCl₂

Diese Probe der Wacker-Chemie (IV.6.) enthält Aminfunktionen, die aus der Nitrilgruppe des Nitrilpropyltriethoxysilans (SLM 50832) entstanden sind. In Abb. 33 ist das ESR-Signal des Cu (II)-Komplexes (Spektrum 1) wiedergegeben. Zusätzlich sind noch die ESR-Spektren eines Cyclohexylamin (2) und eines Diamin-Komplexes (3) eingezeichnet. Das Maximum des Spektrums¹ verläuft ähnlich wie bei den Cyclohexylamin-Cu (II)-Komplexen. Das Minimum liegt bei 3370 G, vergleichbar den Diaminkomplexen. Es ist relativ schmal, was wiederum auf das Überwiegen einer einheitlich koordinierten Cu (II)-Spezies schließen läßt. Das Signal ist nicht getrennt, weist aber eine Schulter auf. Dies bedeutet vermutlich, daß die Cu (II)-Ionen bevorzugt in zwei verschiedenen Koordinationen vorliegen.

VIII.4. Zusammenfassung

Die ESR-Spektren der heterogenisierten Cu (II)-Komplexe weisen ein sehr breites Absorptionssignal auf. Zwischen dem Maximum und dem Minimum liegen bei 9,5 GHz bis zu 200 G. Dieser Bereich entspricht dem Abstand zwischen dem Maximum der einfach aminkomplexierten bis zum Minimum der vierfach aminkomplexierten Cu (II)-Ionen in Lösung. Es kann daher angenommen werden, daß sich auf der Oberfläche Cu (II)-Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl von Aminliganden befinden. Der asymmetrische Verlauf der ESR-Signale läßt darauf schließen, daß die beobachteten Kurven durch Überlagerung von ESR-Signalen zustande kommen. Die Dehydratisierung von heterogenisierten CuCl_2 / GF 91-Komplexen führt zu einer Verbreiterung und verstärkter Asymmetrie des ESR-Signals. Mit dem folgenden Modell läßt sich diese Änderung in den ESR-Spektren deuten: Im hydratisierten Zustand ist die Koordinationssphäre der Cu (II)-Amino-Komplexe durch Wassermoleküle abgesättigt. Weitere H_2O -Moleküle sind über Wasserstoffbrücken an polare Oberflächengruppen des SiO_2 gebunden. Von den ESR-Spektren der gelösten Komplexe ist bekannt, daß sich bevorzugt Komplexe mit zwei bzw. vier Aminfunktionen pro Cu (II) - Ion bilden. Daher werden die Aminliganden und Cu (II) - Ionen des hydratisierten Komplexes Positionen einnehmen, die eine möglichst hohe mittlere Aminkoordination pro Cu (II)-Ion ermöglicht.

Die bei der Dehydratisierung entstehenden Koordinationslücken führen dazu, daß Silanolgruppen und möglicherweise auch Methoxysilangruppen der Oberfläche, an das Cu (II)-Ion koordiniert werden. Diese Substitution der Wassermoleküle durch Sauerstofffunktionen der Oberfläche wird natürlich bei den einfach aminkoordinierten Cu (II)-Ionen besonders groß sein, wohingegen es durchaus denkbar ist,

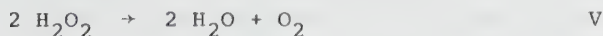
daß bei den vierfach aminkoordinierten Cu (II)-Komplexen keine Koordination des Cu (II) - Ions zur Oberfläche möglich ist.

Als Folge des Wasserverlustes stellen sich neue sterische Verhältnisse der Aminliganden zu den Cu (II)-Ionen ein. Insbesondere ist hierbei an eine Verkürzung des Abstandes zwischen Aminligand und Zentralion zu denken; denn damit könnte, zumindest teilweise, der durch die Entfernung der H₂O-Liganden entstandene Verlust an Ligandenfeldstabilisierungsenergie kompensiert werden. Von den optischen Spektren her ist bekannt, daß die Dehydratisierung zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen führt (VI.). Das bedeutet, daß zusätzlich zu Komplexen mit hoher Ligandenfeldstabilisierungsenergie solche mit geringerer entstehen. Die ESR-Spektren unterstützen diese Interpretation und zeigen zudem, daß eine Separation zwischen Komplexen mit hoher LFSE und geringer LFSE entsteht. Das Auftreten dieser energetischen Abstufung kann auch unter dem Aspekt einer definierten Zuordnung von Liganden zu Zentralion gesehen werden. Dafür spricht letztlich die beobachtete Irreversibilität der Dehydratisierung. Die im ESR-Spektrum auftretende Verbreiterung des Signals für die ein- und zweifach aminkoordinierten Komplexe scheint dieser Annahme zu widersprechen, da auch hier eine Verschmälerung bzw. Aufspaltung auftreten müßte falls eine energetische Separierung auftritt. Da es aber wahrscheinlich ist, daß die Cu (II)-Ionen mit geringerer Aminkoordination an Oberflächengruppen koordiniert sind, läßt sich diese Signalverbreiterung auf eine Zunahme der Spin-Dipol-Wechselwirkung zurückführen.

IX. Qualitative Versuche zur katalytischen Wirkung
von heterogenisierten Cu-Komplexen

IX.1. Zersetzung von Wasserstoffperoxid

Cu (II) - Ionen katalysieren die Zersetzung von H_2O_2
(51) nach



In einem Handversuch wurde der heterogenisierte Komplex A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) auf seine katalytische Wirkung überprüft. Eine Spatelspitze A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) wurde im Reagenzglas in 2 cm³ H_2O suspendiert. Die Zugabe von ~ 1 cm³ H_2O_2 (30%) führte zu einer Gasentwicklung (O_2) und einer Änderung der Farbe des Cu-Komplexes von blau nach grün. Eine Gegenprobe mit dem Trägermaterial A-380 GF 91 II zeigte, daß nur der dehydratisierte Cu-Komplex aktiv ist. In einem weiteren Versuch wurde der dehydratisierte Kupferkomplex A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

eingesetzt. Auch der nach der Dehydratisierung grüne Komplex (VI.3.3.) war unter diesen Bedingungen katalytisch aktiv. (Die Ni-Komplexe A-380 GF 91 I NiCl_2 und A-380 GF 92 I NiCl_2 bewirkten keine H_2O_2 Zersetzung).

IX.2. Methanoloxidation

Kupferaminkomplexe können die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd katalysieren (51) nach



Für diese Reaktion wurden ca. 300 mg A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau) in ein 100 ml 3-Hals-Kölbchen gegeben und in 5 ml MeOH suspendiert. Dann wurde ca. 0,5 ml H_2O_2 als Starter

hinzugetropft und weitere 50 ml CH_3OH dazugegeben. Der Ansatz wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Sauerstoff wurde aus einer Gasflasche über Druckminderer in die Suspension geleitet. Der Gasstrom wurde über einen, auf den Kolben gesetzten Rückflußkühler zum Abfangen von Methanol nach außen geleitet. Der Ansatz wurde im Wasserbad bis zum Rückflußkochen des Methanols erwärmt. Die Analyse erfolgt IR-spektroskopisch. Der Vergleich des IR-Spektrums des eingesetzten Methanols mit dem Spektrum der nach einer Stunde Umsetzung entnommenen Probe zeigt an einer deutlich erkennbaren Schulter bei 1650 cm^{-1} , auf der Flanke der intensiven Methanolbande bei 1430 cm^{-1} , daß in der Probe eine weitere Substanz enthalten ist. Diese Bande läßt sich anhand ihrer Lage einer $\text{C}=\text{O}$ Schwingung zuordnen (52). Dies spricht dafür, daß in der Probe in Methanol gelöstes Formaldehyd vorhanden ist.

X. Herstellung der Proben

X.1. Verwendete Chemikalien

Von der Firma E. Merck, Darmstadt, wurden bezogen: Benzol p.a., Toluol p.a., Cyclohexan p.a., Tetrachlor-kohlenstoff p.a., Methanol p.a., Wasserstoffperoxid 30%, Kupfer (II)chlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Nickel (II)chlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Von der Linde AG, Höllriegelskreuth, wurden bezogen: Stickstoff nachgereinigt, Sauerstoff nachgereinigt.

Die Wacker Chemie, Burghausen, stellte freundlicherweise die Organosilane (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan (GF 91), Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (GF 92), Nitrilopropyltriethoxysilan (SLM 50832), zur Verfügung. Diese Silane wurden durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Weiterhin wurde vom Consortium für Elektrochemie der Wacker Chemie, München, die modifizierte, hochdisperse Kieselsäure hergestellt: N-20 SLM 50832 (Nitrilpropyltriethoxysilan).

Von der Degussa AG, Frankfurt/M., stammten die Aerosile A-200 und A-380, deren technische Daten in Tab. 39 aufgeführt sind.

Tabelle 39 Techn. Daten der verwendeten Aerosile

	A-200	A-380
% SiO ₂	> 99,8	> 99,8
Größe der Primärteilchen (nm)	10-40	3-15
BET Oberfläche(m ² /g)	175±25	380±40
HCl	< 0,025	< 0,025
Al ₂ O ₃	< 0,05	< 0,05
TiO ₂	< 0,03	< 0,03
Fe ₂ O ₃	< 0,003	< 0,003
Grit	< 0,05	< 0,05

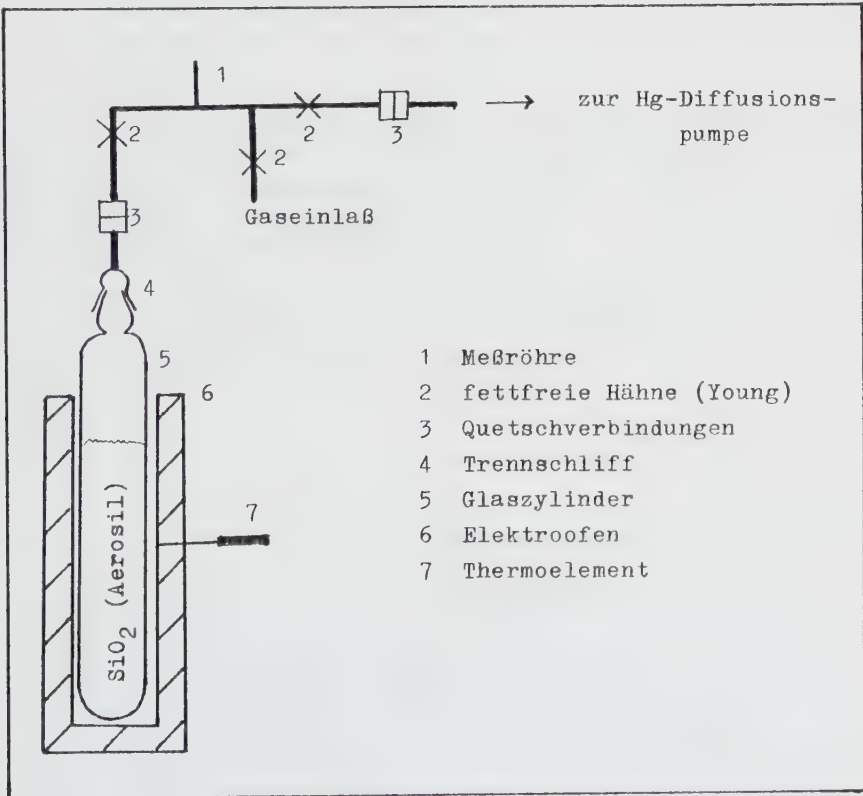
Im Arbeitskreis von W. Liebelt durchgeführte Bestimmungen der BET-Oberfläche und der Silanolgruppendichte (Zn(CH₃)₂-Methode, (4), (61)), ergab für A-200 eine BET-Oberfläche von 215 m²/g und eine Silanolgruppendichte von 1,8 O-H Gruppen pro nm² (Ausheiztemp. 573 K); für A-380 eine BET-Oberfläche von 347 m²/g und eine Silanolgruppendichte von 2,2 O-H Gruppen pro nm² (Ausheiztemperatur 673 K).

X.2. Thermische Vorbehandlung des Aerosils

Das Aerosil wurde zunächst auf 573 K aufgeheizt. Dann wurde langsam ~ 10⁻¹ mbar abgepumpt und anschließend mit reinem Sauerstoff auf Atmosphärendruck begast. Das Siliziumdioxid verblieb 12 h bei 573 K unter O₂-Atmosphäre. Nach dieser Vorbehandlung zum Entfernen von etwaigen organischen Verunreinigungen, wurde langsam abgepumpt und im Vakuum (10⁻³ mbar) bei 573 K bis zur Druckkonstanz ausgeheizt. Das ausgeheizte Aerosil wurde mit nachgereinigtem Stickstoff über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlflasche mit Molekularsieb belüftet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

In Abb.34 ist die zum Ausheizen des SiO_2 verwendete Apparatur schematisch dargestellt.

Abbildung 34



X.3. Modifikation des Siliziumdioxids

X.3.1. A-200 GF 91 I

15 g Aerosil A-200 wurden wie unter X.2. ausgeheizt und anschließend mit über Na-Draht getrocknetem Benzol getränkt. Die Suspension wurde in einen 500 ml Kolben zu 100 ml GF 91 (= 0,47 Mol (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan) gegeben. Das Benzol wurde über eine Destillationsbrücke abgezogen. Die Suspension aus GF 91 und Aerosil wurde unter starkem Rühren mit Magnetrührer 2 h bei 348 K, 0,20 mbar zur Reaktion gebracht. Dann wurde die Mischung mit N₂ belüftet, abgekühlt und mit 200 ml Methanol versetzt. Die Entfernung des überschüssigen GF 91 erfolgte durch Zentrifugieren und Aufschlämmen in Methanol. Dies wurde insgesamt fünfmal wiederholt. Das modifizierte Aerosil wurde im Exsikkator über KOH getrocknet (12,51% C, 2,84% H, 5,13% N).

X.3.2. A-200 GF 91 II

Bis auf die verkürzte Umsetzungszeit (1 h) verlief die Herstellung wie unter X.3.1. (7,24% C, 1,73% H, 3,04% N).

X.3.3. A-200 GF 91 III (700°)

12 g A-200 wurden in einem Quarzrohr bei 973 K der unter X.2. beschriebenen Vorbehandlung unterzogen. Die weitere Umsetzung erfolgte wie unter X.3.1. (3,43% C, 0,98% H, 1,76% N).

X.3.4. A-200 GF 91 IV

15 g Aerosil A-200 wurden gemäß X.2. ausgeheizt und danach mit Methanol getränkt. Die Suspension wurde in einen 500 ml Kolben mit Rückflußkühler überführt und 16 h gekocht. Dann wurde eine Probe des mit Methanol vorbehandelten Aerosils

entnommen (0,67% C, 0,52% H). Zu der Aerosil Suspension in Methanol wurden 100 ml GF 91 (= 0,47 Mol) gegeben, das Methanol über eine Destillationsbrücke abgezogen und der Ansatz 4 h bei 95°C, 2 Torr mit Magnetrührer gerührt. Danach wurde mit N₂ belüftet und wie unter X.3.1. aufgearbeitet (4,94% C, 1,19% H, 1,69% N).

X.3.5. A-200 GF 91 V

19 g Aerosil A-200 wurden gemäß X.2. ausgeheizt und danach mit Methanol getränkt. Sie Suspension wurde 4 h am Rückfluß gekocht, dann wurden 20 ml GF 91 (= 93,5 mMol) hinzugefügt und das Methanol abdestilliert. Um den Ansatz mit Magnetrührer in Bewegung halten zu können, wurden 300 ml Toluol zugegeben. Diese Mischung wurde 2 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei X.3.1. (3,82% C, 0,93% H, 1,54% N).

X.3.6. A-380 GF 91 I

19,5 g Aerosil A-380 wurden gemäß X.2. ausgeheizt, in Methanol suspendiert und 6 h rückflußgekocht. Von dem mit Methanol behandelten Aerosil, wurde eine Probe entnommen (0,88% C, =,48% H). Das Methanol wurde über eine Lösungsmittelbrücke abgezogen. Anschließend wurden 300 ml Toluol und 20 ml GF 91 (93,5 m Mol) hinzugefügt. Der Ansatz wurde 3 h am Rückfluß, unter starkem Rühren, gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Methanol dazugemischt und die Suspension mit einer G 1 Glasfritte gefiltert. Die methanolfeuchte Substanz wurde viermal in je 150 ml Methanol suspendiert und erneut abgefiltert. Dann wurde das modifizierte Aerosil im Exsikkator über KOH getrocknet (7,62% C, 1,93% H, 2,75% N).

X.3.7. A-380 GF 91 II

20 g Aerosil A-380 wurden gemäß X.2. ausgeheizt, mit Methanol suspendiert und 2 h rückflußgekocht. Dann wurden 20 ml (= 93,5 mMol) GF 91 hinzugegeben und unter Rühren weitere 4 h rückflußgekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Substanz mit einer G 1 Glasfritte abgefiltert und das methanolfeuchte Präparat viermal in je 150 ml Methanol aufgerührt und filtriert. Das modifizierte Aerosil wurde im Exsikkator über KOH getrocknet (6,10% C, 1,68% H, 2,76% N).

X.3.8. A-380 GF 91 III

17 g A-380 wurden gemäß X.2. ausgeheizt, mit Methanol suspendiert und 8 h rückflußgekocht. Dann wurden 20 ml GF 91 (= 93,5 mMol) hinzugegeben und 5 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Das Präparat wurde wie unter X.3.7. aufgearbeitet (4,92% C, 1,40% H, 1,65% N).

X.3.9. A-380 GF 92 I

19 g Aerosil A-380 wurden gemäß X.2. ausgeheizt, mit Methanol suspendiert und 1 h rückflußgekocht. Dann wurden 20 ml GF 92 (=75,7 mMol Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan) hinzugefügt und unter Rühren 3 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Absitzenlassen des Aerosils (über Nacht) wurde dekantiert, erneut in 150 ml Methanol suspendiert und in eine G 1 Fritte abgefiltert. Die methanolfeuchte Substanz wurde in 150 ml Methanol aufgenommen und gerührt, danach wurde das Lösungsmittel wieder abgefiltert. Das Aufschlännen und Abfiltern wurde insgesamt viermal wiederholt. Das modifizierte Aerosil wurde im Exsikkator über KOH getrocknet (6,96% C, 1,51% H, 0,82% N).

X.3.10. A-380 GF 92 II

17 g Aerosil A-380 wurden wie unter X.3.9. modifiziert (6,75% C, 1,51% H, 0,87% N).

X.3.11. A-380 SLM 50832

15 g Aerosil wurden gemäß X.2. ausgeheizt, mit Methanol suspendiert und 2 h rückflußgekocht, Dann wurde das Methanol unter vermindertem Druck (~ 20 mbar) abdestilliert. Das trockene Aerosil wurde mit N_2 belüftet und in 300 ml Benzol suspendiert. Dazu wurde 20 ml SLM 50832 (88 MMol Nitrilpropyltriethoxysilan) gegeben und der Ansatz 3 h am Rückfluß unter Rühren gekocht. Anschließend wurde das Benzol abdestilliert, die Substanz in Methanol aufgerührt und wie unter X.3.9. weiter behandelt (3,61% C, 0,91% H, 0,827% N).

X.3.12. A-380 GF 91 O

31 g A-380 wurden ohne jede Vorbehandlung 2 h in Methanol rückflußgekocht, dann mit 35 ml GF 91 (= 163,6 mMol) versetzt und weitere 3 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter X.3.9. (5,09% C, 1,46% H, 2,45% N).

X.4. Fixierung der Komplexe

X.4.1. A-200 GF 91 I $CuCl_2$, $NiCl_2$

Je 3 g modifiziertes Aerosil wurden in 100 ml Wasser ca. 1 h mit Magnetrührer gerührt. Zu dieser Suspension wurden 20 ml einer gesättigten $CuCl_2$ (bzw. $NiCl_2$) Lösung gegeben und weitere 2 h gerührt. Die Proben wurden zentrifugiert und

nach Abgießen der Lösung erneut mit Wasser aufgerührt. Dies wurde viermal wiederholt. Die heterogenen Komplexe wurden im Exsikkator über KOH getrocknet (Cu 4,56%, Ni 3,81%).

X.4.2. A-200 GF 91 II CuCl_2 , NiCl_2

Je 4 g modifiziertes Aerosil wurden mit gesättigter CuCl_2 (NiCl_2) Lösung wie unter X.4.1. umgesetzt (Cu 2,05%, Ni 1,88%).

X.4.3. A-200 GF 91 III CuCl_2 , NiCl_2

Je 2,17 g modifiziertes Aerosil wurde mit Magnetrührer in 100 ml Wasser suspendiert. Nach 2h wurden 3,7 ml einer 1 M CuCl_2 bzw. NiCl_2 Lösung dazugegeben. Der Ansatz wurde weitere 3 h gerührt. Dann wurde der heterogenisierte Komplex mit einer Glasfritte (G 1) abgefiltert, wobei insgesamt fünfmal mit je 100 ml H_2O gespült wurde. Die Proben wurden im Exsikkator über KOH getrocknet (Cu 0,98%, Ni 0,86%).

X.4.4. A-380 GF 91 I NiCl_2

2,4 g modifiziertes Aerosil wurden mit 5,5 ml einer 1 M NiCl_2 Lösung wie unter X.4.3. umgesetzt (Ni 1,72%).

X.4.5. A-380 GF 91 II CuCl_2 (violett)

3,5 g modifiziertes Aerosil wurden mit 6,9 ml einer 1 M CuCl_2 Lösung wie unter X.4.3. umgesetzt (Cu 1,55%).

X.4.6. A-380 GF 91 II CuCl_2 (blau)

3,2 g modifiziertes Aerosil wurden in Wasser mit Magnet-rührer 1 h suspendiert. Dann wurden 20 ml einer gesättigten CuCl_2 Lösung hinzugefügt. Nach 3 h Rühren wurde über Nacht absitzen lassen. Dann wurde wie unter X.4.2. gefiltert, gewaschen und getrocknet (Cu 2,09%).

X.4.7. A-380 GF 92 I CuCl_2 , NiCl_2

2,5 g modifiziertes Aerosil wurden mit 1,5 ml einer 1 M CuCl_2 Lösung und 3,6 g A-380 GF 92 I mit 2,5 ml einer 1 M NiCl_2 Lösung wie unter X.4.2. umgesetzt (Cu 1,21%, Ni 1,14%).

X.4.8. N-20 SLM 50832 CuCl_2

3,5 g modifizierte hochdisperse Kieselsäure wurden mit 20 ml einer gesättigten CuCl_2 - Lösung wie unter X.4.6. umgesetzt.

XI. Diskussion

Die Auswertung der C, H, N-Analysen zeigt, daß die Reaktion von Trialkoxysilanen mit der Siliziumdioxidoberfläche zu hohen Ligandendichten von drei bis vier Liganden pro nm^2 führt. Da diese Liganden mit zwei bis drei Siloxanbrücken gebunden sind, ergibt sich eine Anzahl von acht bis zehn Bindungen pro nm^2 . Diese Zahl ist größer als die maximale Anzahl von vier bis sechs Silanolgruppen pro nm^2 für nicht ausgeheiztes Siliziumdioxid. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei dieser Art der Modifizierung Nebenreaktionen auftreten wie z.B. Kondensationsreaktionen der Liganden untereinander.

Die Umsetzung des Siliziumdioxids mit Methanol führt zu einem Methoxylierungsgrad von ca. einer Methoxygruppe pro nm^2 . Das IR-Spektrum bestätigt, daß sowohl Methoxygruppen als auch Silanolgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind. Die nach dieser Vorbehandlung mit Trialkoxysilanen modifizierte Oberfläche besitzt eine Ligandendichte von etwa zwei Liganden pro nm^2 . Die Gesamtzahl der Bindungen zur Oberfläche, einschließlich der Methoxygruppen, beträgt etwa vier bis sechs Bindungen pro nm^2 . Diese Anzahl ist größer als die Zahl von 2,2 Silanolgruppen pro nm^2 für bei 573 K ausgeheiztes Aerosil. Allerdings weist eine Modifizierung mit nicht ausgeheiztem Aerosil auch keine höhere Ligandendichte auf. Es kann daher angenommen werden, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen immer die größtmögliche Anzahl von Bindungen zur Siliziumdioxidoberfläche gebildet wird. Die thermische Behandlung vermindert zwar die Anzahl der Silanolgruppen, aber die hierbei durch Kondensation entstandenen Siloxanbrücken können mit den Trialkoxysilanen bzw. dem Methanol reagieren. Dies entspricht der Rückreaktion des

ausgeheizten Siliziumdioxids mit Wasser, sofern nicht Ausheiztemperaturen über 1000 K gewählt wurden. Eine Steuerung der Ligandendichte über die Ausheiztemperatur ist bei der hier verwendeten Art der Modifizierung also nicht möglich. Es bietet sich allerdings an, durch Erhöhung des Methoxylierungsgrads die Ligandendichte zu vermindern.

IR-spektroskopische Untersuchungen an Preßlingen aus mit Methanol vorbehandeltem Siliziumdioxid zeigen am Vorhandensein der Bande der isolierten Silanolgruppen bei 3745 cm^{-1} , sowie des Absorptionsbereichs, der vicinalen Silanolgruppen, daß die Methoxilierung die Silanolgruppen nur wenig beeinflußt. Da andererseits die Verbrennungsanalyse ergibt, daß etwa eine Methoxygruppe pro nm^2 vorhanden ist, so würde man, unter Berücksichtigung einer Silanolgruppendichte von $2,2\text{ pro nm}^2$, einen deutlichen Einfluß auf die Silanolbanden erwarten, sofern die Methoxylierung bevorzugt an Silanolgruppen stattfindet. Es ist daher wahrscheinlich, daß Methanol unter den gewählten Reaktionsbedingungen, hauptsächlich mit Siloxanbrücken reagiert.

Die IR-Spektren der mit Liganden modifizierten Oberfläche lassen erkennen, daß bei der Reaktion mit den Trialkoxysilanen die Oberflächensilanolgruppen beteiligt sind. Dies wird besonders deutlich bei dem mit Nitrilpropyl-Liganden modifiziertem Siliziumdioxid. Das Hervortreten der Banden der internen Silanolgruppen ist auf den Abbau der Oberflächensilanolgruppen zurückzuführen.

Vergleicht man die IR-Spektren der flüssigen Liganden mit denen der an die Oberfläche fixierten Liganden, so zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung im Bereich der Banden der funktionellen Gruppen und der CH-Schwingungen.

Die Frequenz der Nitrilgruppe wird durch die Bindung des Liganden an die Oberfläche nicht beeinflusst. Bei den (2-Aminoethyl)aminopropyl-Liganden läßt der Absorptionsbereich der NH-Schwingungen darauf schließen, daß neben den H-Brückenbindungen der Amingruppen, wie sie im flüssigen Zustand vorliegen, auch solche zur Oberfläche gebildet werden. Da die Verbreiterung des NH-Absorptionsbereiches zu tieferen Frequenzen erfolgt, dürfte die Wechselwirkung der Amingruppen mit der Oberfläche sogar stärker sein, als die H-Brückenbindungen der Liganden untereinander.

Für freie Amingruppen, d.h. für Amingruppen die weder mit der Oberfläche, noch mit benachbarten Liganden H-Brücken bilden, sollten die NH-Schwingungen bei höheren Frequenzen als im flüssigen Zustand liegen. Bei dem mit (2-Aminoethyl)aminopropyl-Liganden modifizierten Siliziumdioxid werden keine höherfrequenten NH-Schwingungen gefunden. Dies ist verständlich, da der Diaminligand auch intramolekulare H-Brücken ausbilden kann. Anders ist dies im Fall des Cyclohexylaminopropyl-Liganden. Hier tritt im IR-Spektrum der modifizierten Oberfläche neben der Bande der H-Brücken gebundenen Liganden, eine neue hochfrequente NH-Schwingung auf. Die Anwesenheit von Amingruppen, die nicht über H-Brücken gebunden sind, wird dabei durch die sterische Hinderung des Cyclohexylrestes begünstigt.

Zur Herstellung der heterogenisierten Cu (II) und Ni (II)-Aminoaquokomplexe wurde zur wässrigen Suspension des modifizierten Siliziumdioxids ein Überschuß an Metallionen pro Aminfunktion eingesetzt. Dies würde die Bildung von Aminoaquokomplexen mit einer Amingruppe pro Metallion begünstigen. Die Analyse des Metallgehalts der heterogenisierten Komplexe zeigt, in Verbindung mit den Ergebnissen der C, H, N-Analyse, daß pro Metallion zwei bis vier Li-

ganden zur Verfügung stehen. Bei diesem Verhältnis von Amingruppen zu Metallion können sowohl einheitliche Komplexe, als auch Komplexe mit einer hohen Anzahl von Amingruppen neben Komplexen mit wenigen Amingruppen nebeneinander vorliegen. Die Verwendung unterschiedlich konzentrierter Metallsalzlösungen bei der Heterogenisierung beeinflusst das Verhältnis von Aminliganden zu Metallionen. Geringer konzentrierte Lösungen führen, trotz eines Überschusses an Metallionen, zu einem geringeren Metallgehalt. Somit lassen die stöchiometrischen Untersuchungen vermuten, daß nicht alle an der Oberfläche vorhandenen Liganden für die Komplexbildung zur Verfügung stehen.

In diesem Sinne lassen sich auch die IR-Spektren heterogenisierter Komplexe interpretieren. Für den Cu (II)- (2-Aminoethyl)aminopropylkomplex wird im Bereich der ν (NH)-Schwingung nur noch eine breite Bande gefunden. Dieser breite Absorptionsbereich kann dadurch entstehen, daß auf der Oberfläche unterschiedlich stark H-Brücken gebundene und an das Cu (II)-Ion koordinierte Amingruppen nebeneinander vorliegen. Auch im entsprechenden Ni (II)-Komplex treten symmetrische und antisymmetrische ν (NH) Schwingungen nicht mehr als getrennte Banden auf. Der Absorptionsbereich der ν (NH) Schwingungen des Ni (II)-Komplexes ist, wohl auf Grund der geringeren Wechselwirkung von Amingruppen mit Ni (II), nicht so breit wie im Fall der Cu (II)-Komplexe. Bei den heterogenisierten Cu (II)-Komplexen auf Siliziumdioxid, das mit dem Cyclohexylaminopropyl-Liganden modifiziert wurde treten auf einem breiten Absorptionsbereich zwei neue ν (NH) Banden auf. Sie lassen sich ν (NH)-Schwingungen von Amingruppen an ein- bzw. zweifach aminkoordinierten Cu (II)-Ionen zuordnen. Die Bande der freien ν (NH)-Schwingung wird auch in Anwesenheit von Cu (II)-Ionen auf der Oberfläche wieder gefunden. Offenbar sind diejenigen Cyclohexylaminogruppen, die keine H-Brücken ausbilden, auch für die Cu (II)-Ionen nicht zugänglich.

Der bei allen heterogenisierten Komplexen auftretende breite Absorptionsbereich der ν (NH)-Schwingungen deutet bereits darauf hin, daß sich auf der Oberfläche keine einheitlichen Komplexe bilden. Die Untersuchung der heterogenisierten Komplexe mittels diffuser Reflexionsspektroskopie im UV - VIS Bereich bestätigt dies. Danach entstehen bei der Heterogenisierung in wässriger Suspension oktaedrisch koordinierte Aminoquo-Komplexe mit bis zu vier Aminfunktionen pro Metallion. Die Dehydratisierung der heterogenisierten Komplexe führt zu einer irreversiblen Farbänderung. Die Banden der d-d Übergänge in den UV - VIS Spektren weisen eine Verbreiterung zu größeren Wellenlängen auf, die auch bei der Rehydratisierung nur wenig zurückgeht. Zur Deutung dieses Verhaltens wird angenommen, daß sich die Metallionen des heterogenisierten Komplexes im hydratisierten Zustand, so angeordnet haben, daß jedes Ion eine möglichst große Ligandenfeldstabilisierungsenergie erhält. Dies wird durch eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Aminfunktionen pro Metallion erreicht. Die beobachtete Breite der Bande des d-d Überganges ist eine Folge der unterschiedlichen Zugänglichkeit der Liganden. Der Verlust von Wassermolekülen durch die Dehydratisierung führt zu einer Änderung in der Koordinationssphäre. Aus einer Umgebung in der die Amingruppen relativ gleichmäßig verteilt waren, entstehen Komplexe mit einer hohen und einer geringen Anzahl von Aminliganden. Wahrscheinlich wird auch ein Teil der freigewordenen Koordinationsstellen durch Sauerstoffgruppen der Siliziumdioxidoberfläche besetzt. Diese Umordnung der Liganden ist durch erneutes Anbieten von Wassermolekülen nicht rückgängig zu machen.

Die Untersuchung der Adsorption von HCN-Gas an dehydratisierten Komplexen im IR, sowie Handversuche mit Cyanidionen in wässriger Suspension, zeigten, daß die Metallionen auch im dehydratisierten Zustand zumindest für kleine Moleküle zugänglich sind. Die Irreversibilität der De-

hydratisierung wird somit nicht durch einen sterisch abschirmenden Einfluß der koordinierten Aminliganden verursacht. Auch die Handversuche zur katalytischen Aktivität (H_2O_2 -Zersetzung, Methanoxidation) bestätigen, daß die heterogenisierten Metallionen für Moleküle zugänglich sind.

Diese Interpretation der UV - VIS-Spektren wurde durch die Untersuchung der Elektronspinresonanz ermöglicht. Auch hier weisen die hydratisierten Komplexe ein breites Absorptionssignal auf, das durch Überlagerung von unterschiedlich koordinierten Metallionen entsteht. Die Änderungen im ESR-Spektrum durch die Dehydratisierung lassen erkennen, daß der Anteil an Metallionen mit geringerer Ligandenfeldstabilisierungsenergie zunimmt und gleichzeitig deren Wechselwirkung mit der Oberfläche größer wird. Weiterhin sind auf der Oberfläche Liganden mit hoher LFSE vorhanden, die sich in relativ einheitlicher Umgebung befinden. Dies deckt sich mit der Änderung der Bandenform der d-d-Übergänge im UV - VIS Bereich. Hier bleibt bei der Dehydratisierung der kurzwellige Bereich der Bande erhalten und es tritt eine Verbreiterung zu größeren Wellenlängen auf.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität an heterogenisierten Komplexen kann zwar nur den Mittelwert der unterschiedlich koordinierten Metallionen liefern, aber die Meßwerte sprechen für das Vorliegen von zweiwertigen Metallionen in oktaedrischer Koordination. Damit wird die Interpretation der UV - VIS-Spektren unterstützt.

Die Dehydratisierung wurde weiterhin mit thermogravimetrischen Messungen untersucht. Der stetige Verlauf der Temperatur-Gewichtskurve läßt keine energetischen Abstufungen bei der Dehydratisierung erkennen. Auch dies entspricht

der Annahme, daß aus Metallionen in einer "mittleren" koordinativen Umgebung unterschiedliche Komplexe entstehen.

Betrachtet man die heterogenisierten Komplexe unter dem Aspekt der Katalyse, so entspricht die Dehydratisierung einer Aktivierung. Die entstehenden freien Koordinationsstellen gehen aber zumindest für die Wassermoleküle, zum größten Teil durch Umordnung und Koordination an die Oberfläche verloren. Für katalytische Untersuchungen ist es wahrscheinlich günstiger, die Dehydratisierung in Gegenwart von Substratmolekülen durchzuführen. Als eine weitere Methode käme auch die Heterogenisierung in nichtwässrigen Lösungsmitteln in Betracht.

Zusammenfassung

Hochdisperse Kieselsäure wurde mit organofunktionellen Trialkoxysilanen modifiziert. Eine der eigentlichen Umsetzung vorausgehende Behandlung des ausgeheizten Siliziumdioxids mit Methanol verhindert Nebenreaktionen.

Die Auswertung der Verbrennungsanalysen ergab, daß auf der modifizierten Oberfläche ein bis zwei Liganden pro nm² vorhanden sind. Die Trialkoxysilane sind im Durchschnitt über zwei bis drei Siloxanbrücken an die Oberfläche gebunden.

Mit Aminliganden modifiziertes Siliziumdioxid bildet in wässriger Suspension mit Metallsalzen heterogenisierte Amino-aquo-Komplexe. Aus den Ergebnissen der Metallgehaltsanalyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurden für Cu- und Ni-Komplexe ein Verhältnis von zwei bis vier Liganden pro Metallion bestimmt.

Amino-aquo-Cu (II)-Komplexe auf mit dem (2-Aminoethyl)amino-propyl-Liganden modifiziertem Siliziumdioxid zeigen bei Dehydratisierung eine irreversible Farbänderung von blau nach grün. Thermogravimetrische Untersuchungen, sowie ein TPD-Versuch mit GC-MS-Kopplung lassen erkennen, daß diese Komplexe bei Temperaturerhöhung das an die Cu(II)-Ionen gebundene Wasser im Bereich von 380 bis 460 K (Atmosphärendruck) kontinuierlich desorbieren. Bei noch höheren Temperaturen beginnt, in Anwesenheit von Sauerstoff, die Oxidation der Liganden.

Aus dem modifizierten Trägermaterial und aus den heterogenisierten Komplexen wurden selbsttragende Preßlinge hergestellt. Diese wurden in einer evakuierbaren Küvette IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren des mit Methanol vorbehandelten Siliziumdioxids lassen anhand der Banden von

Oberflächensilanolgruppen erkennen, daß die Vorbehandlung nicht zu einer vollständigen Methoxylierung der Oberfläche führt. Die Spektren der an die Oberfläche gebundenen Liganden gleichen im Bereich der $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen den Spektren der flüssigen Liganden. Die Verbreiterung des Absorptionsbereiches der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen bei den Aminliganden läßt auf eine Wechselwirkung der funktionellen Gruppen mit der Oberfläche schließen, die zusätzlich zu den auch in der Flüssigkeit vorhandenen H-Brückenbindungen auftritt. Die Frequenz der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung des Nitrilpropyl-Liganden wird durch die Fixierung an die Oberfläche nicht beeinflußt. Die koordinative Bindung der Aminliganden an die Cu(II) und Ni(II) -Ionen macht sich in den IR-Spektren der heterogenisierten Komplexe durch eine Verschiebung der $\nu(\text{NH})$ -Banden zu höheren Frequenzen, im Vergleich zu den über H-Brücken gebundenen Amingruppen, bemerkbar. Adsorptionsversuche mit HCN -Gas an in der IR-Küvette dehydratisierten Preßlingen beweisen durch eine schnell auftretende Entfärbung der heterogenisierten Komplexe, daß die Metallionen auf der Oberfläche für kleine Moleküle zugänglich sind. Die im IR-Spektrum zusätzlich gefundenen Banden lassen auf Amino-cyano-Komplexe schließen, die neben irreversibel gebundenem HCN auch desorbierbares HCN enthalten. Bei den heterogenisierten Cu(II) -Komplexen führt die Reaktion mit HCN zu einer Reduktion der Cu(II) - zu Cu(I) -Ionen.

Die heterogenisierten Cu(II) - und Ni(II) -Amino-aquo-Komplexe wurden mit Hilfe der Reflexions-spektroskopie im UV-VIS-Bereich untersucht. Die Spektren zeigen, daß auf der Oberfläche keine einheitlichen Komplexe vorliegen. Die Metallionen befinden sich in oktaedrischer Umgebung mit ein bis vier Aminfunktionen in ihrer Koordinationssphäre. Die Dehydratisierung führt zu einer Koordination der Metallionen an die Sauerstoffgruppen der Oberfläche. Die oktaedrische Koordination bleibt dabei, zumindest angenähert, erhalten. Insgesamt verursacht die Dehydratisierung eine Zunahme

des Anteils von Komplexen mit geringer Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Ein erneutes Anbieten von H_2O -Molekülen führt, selbst in wässriger Suspension, nicht zu einer Wiederherstellung des Ausgangszustandes

Die Ergebnisse der Untersuchungen im UV-VIS Bereich werden durch ESR-Messungen an heterogenisierten Cu(II) -Komplexen gestützt. Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität der heterogenisierten Cu- und Ni-Komplexe bestätigt, daß die dehydratisierten Komplexe aus zweiwertigen Metallionen in oktaedrischer Umgebung bestehen.

Die bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen gefundene Zugänglichkeit der heterogenisierten Metallionen, wurde für den Cu(II) -Komplex auf mit (2-Aminoethyl)aminopropyl-Liganden modifiziertem Siliziumdioxid durch Katalyseversuche bestätigt. Es konnte gezeigt werden, daß der heterogenisierte Cu(II) -Komplex die H_2O_2 -Zersetzung und die Methanoloxidation katalysiert.

Literaturverzeichnis

- 1 K.G. Allum, R.D. Hancock, S. McKenzie, R.C. Pitkethly,
Proc. 5 th Int. Cong. Catal., Palm Beach (1972),
North-Holland, Amsterdam, 1973, Vol. 1, S. 477.
- 2 J. Manassen,
Proc. 5 th Int. Congr. Catal., Palm Beach (1972),
North-Holland, Amsterdam, 1973, Vol. 2, S. 1149.
- 3 P.A. Gosselain,
"Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous",
Eds. B. Delmon und G. Jannes, Elsevier, Amsterdam (1975)
S. 107.
- 4 W. Liebelt,
Diplomarbeit, Universität München, 1976.
- 5 H. Menzel
Dissertation, Universität München, 1977.
- 6 K. Kochloefl, W. Liebelt, H. Knözinger,
J.C.S. Chem. Comm. (1977) S. 510.
- 7 M. Boudart,
Chem. Techn. 4 (1974) 370.
- 8 G. Challa, H.C. Meinders,
J. Mol. Cat. 3 (1977/78) 185.
- 9 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. McKenzie,
R.C. Pitkethly, R.J. Robinson,
J. Org. Chem., 87 (1975) 203.
- 10 O. Leal,
Dissertation, Northwestern University, Evanston, USA,
1978.

- 11 L. Horner, H. Ziegler,
Liebigs Ann. Chem. (1976) 628.
- 12 W. Beck, R. Höfer, J. Erbe, H. Menzel,
U. Nagel, G. Platzen,
Z. Naturforsch. 29 b (1974) 567.
- 13 W.O. Haag, D.D. Whitehurst,
Meeting of the Catalysis Society, Houston (Texas)
Feb. 1971.
- 14 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, T.E. Lester,
S. McKenzie, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson,
J. Organomet. Chem. 107 (1976) 393.
- 15 J.P. Candlin, H. Thomas,
Adv. Chem. Ser. 132 (1974) 212.
- 16 R.H. Grubbs, C. Gibbons, L.C. Kroll, W.D. Bonds,
C.H. Brubaker,
J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2373.
- 17 F.R. Hartley, P.N. Vezey,
Adv. Organometal. Chem. 15 (1977) 189.
- 18 H. Knözinger,
in "The Hydrogen Bond" III, North-Holland Publishing
Comp., Amsterdam, 1976, S: 1265.
- 19 W.E. Hatfield, R. Whyman,
"Transition Metal Chemistry", R.L. Carlin, Ed.,
M. Dekker, Vol 5, S. 47.
- 20 W. Stählin,
Dissertation, Universität München, 1976.

- 21 L. Horner, F. Schumacher,
Liebigs Ann. Chem. (1976) 633.
- 22 L. Murrell, in "Advanced Materials in Catalysis",
J.J. Burton, R.L. Garten, Eds., Academic Press,
New York, 1977, S 235.
- 23 H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clement, W. Meye,
Chemie-Ingenieur-Technik 42 (1970) 548, und
H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana 24, Supl 2,
(1973), 76.
- 24 H. Krietenbrink,
Diplomarbeit, Universität München, 1974.
- 25 W. Meye,
Dissertation, Universität München, 1972.
- 26 L.H. Little,
"Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press,
London, New York, 1966.
- 27 M.L. Hair,
"Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry",
M. Dekker, New York, 1967.
- 28 M.J.D. Low, Y. Harano,
J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 16 (1968) 271.
- 29 J. Dedier, A. Marchand, M.T. Forel, E. Frainnet,
J. Organometal. Chem., 81 (1974) 161.
- 30 W. Ruhmann,
Diplomarbeit, Universität München, 1974.

- 31 A. Cotton, G. Wilkinson,
"Advanced Inorganic Chemistry", Third Edition (1972),
Interscience Publishers, New York, London.
- 32 K. Nakamoto,
"Inf--rared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds", Second Edition, Wiley-Interscience,
New York, London, 1970.
- 33 J. Lewis, R.G. Wilkins,
"Modern Coordination Chemistry", Interscience
Publishers Inc., New York, 1967.
- 34 S.F.A. Kettle,
"Koordinationsverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim/
Bergstraße, 1972.
- 35 C. Sandorfy,
Canad. J. Spectrosc. 17 (1972) 24.
- 36 H.L. Schläfer, G.Gliemann,
"Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische
Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1967.
- 37 P. Schuster,
"Ligandenfeldtheorie", Verlag Chemie, Weinheim/
Bergstraße, 1973.
- 38 H. Tominaga, Y. Ono, T. Keii,
J. Catalysis, 40 (1975) 197.
- 39 L. Fabbrizzi, P. Paoletti, A.B. Lever,
Inorg. Chem., 15 (1976) 1502.
- 40 B. Stübner,
Dissertation, Universität München, 1977.

- 41 C. Duval,
"Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier,
Amsterdam, 1953.
- 42 R.C. Mackenzie,
"Differential Thermal Analysis", Vol. 2,
Academic Press, London, New York, 1972.
- 43 G. Jander, E. Blasius,
"Lehrbuch der analytischen und präparativen anorga-
nischen Chemie", S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1967.
- 44 J. Jügel
Dissertation, Universität München, 1980.
- 45 L. Pauling,
"Die Natur der chemischen Bindungen", Verlag Chemie,
1962.
- 46 M.W. Wolkenstein,
"Struktur und physikalische Eigenschaften der Mole-
küle", B G Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.
- 47 W. Schubart,
Diplomarbeit, Universität München, 1971.
- 48 Hollemann-Wiberg,
"Lehrbuch der anorganischen Chemie", Walter de Gruy-
ter & Co, 1964.
- 49 A. Weiss, H. Witte,
"Magnetochemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße,
1973.
- 50 J. Abarth,
Diplomarbeit, Universität München, 1976.

- 51 M.M.T. Khan, A.E. Martell,
"Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", Acad.Press,
New York, London, 1974.
- 52 W. Brügel,
"Einführung in die Ultrarotspektroskopie", Dr. Diet-
rich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1969.
- 53 J.E. Wertz, J.R. Bolton,
"Electron Spin Resonance - Theory and practical
Applications", McGraw Hill, Series in Advances
Chemistry, 1972.
- 54 Landolt - Börnstein
Neue Serie, Band 8, Magnetische Eigenschaften der
Koordinations und Metallorganischen Verbindungen der
Übergangselemente, Springer Verlag, 1976.
- 55 R.R. Germann, J.D. Swalen,
J. Chem. Phys., 36 (1962) 3221.
- 56 H.A. Kuska, M.T. Rogers,
"ESR of First Row Transition Metal Complex Ions",
in E.T. Kaiser, L. Kevan, "Radical Ions", Inter-
science Publ., 1968, 579.
- 57 D.M. Clementz, T.J. Pinnavaia, M.M. Mortland,
J. Phys. Chem. 77 (1973), 2.
- 58 H. Tominaga, M. Kaneko, Y. Ono,
J. Catalysis, 50 (1977) 400.
- 59 G.M. Barrow,
"Physikalische Chemie", Teil II, Bohmann Verlag,
F. Vieweg, Braunschweig

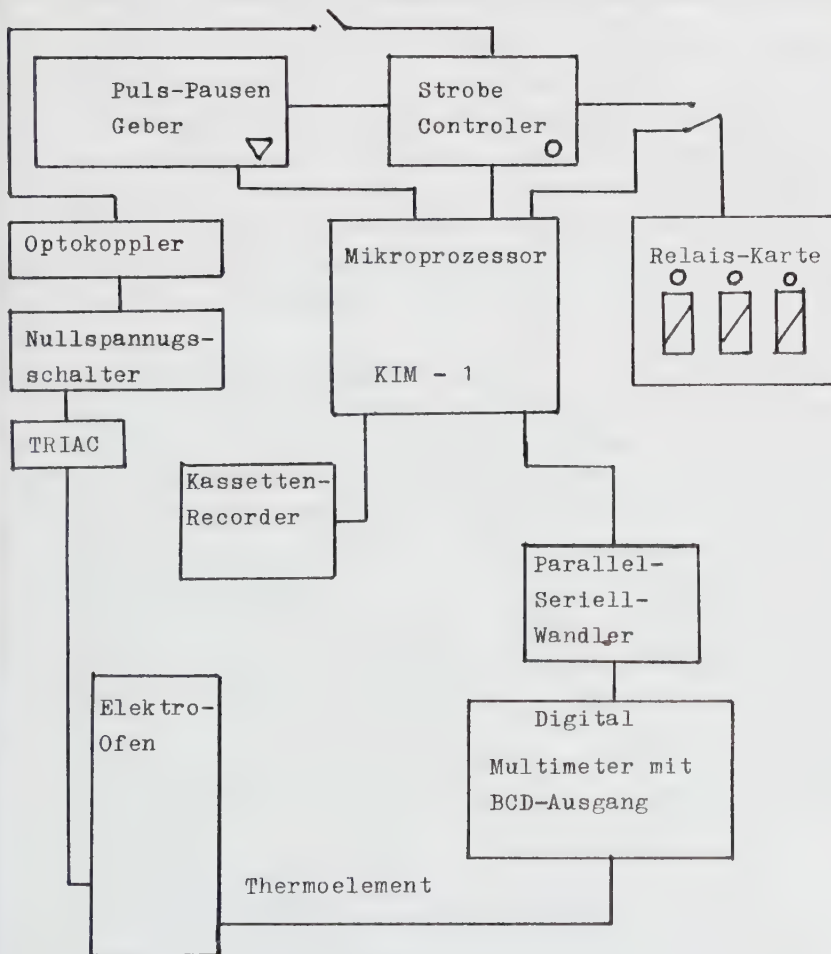
- 60 D. Brunner,
Dissertation, Universität München, 1976.
- 61 L. Nondek,
Reac. Kinetics Catal. Letters, 2 (1975) 283.
- 62 R.A. Morrow,
J. Phys. Chem., 81 (1977) 2663.
- 63 B.A. Morrow, I.A. Cody , L.S.M. Lee,
J. Phys. Chem, 80 (1976) 2761.
- 64 G. Kortüm,
"Reflexionsspektroskopie", Springer Verlag,
Berlin, 1969.
- 65 G. Mertens, J.J. Fripiat,
J. Colloid Interf. Sci., 42 (1973) 169.
- 66 R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya,
Adv. Catal., 17 (1967) 103.

Lebenslauf

Werner Ruhmann

- 24.10.1944 geboren in Tucheim Krs. Genthin (DDR),
als Sohn des Walter Ruhmann und seiner
Ehefrau Ilse, geb. Mühlner.
- 1952 - 56 . Besuch der Volksschule in Unterriexingen
Krs. Ludwigsburg und der Volksschule in
München.
- 1956 - 66 Besuch der Oberrealschule in München-Pasing
und des Erasmus-Grasser-Gymnasiums in
München.
Abschluß mit Abitur am 18.6.1966.
- 1966 - 68 Vollzugsbeamter im Bundesgrenzschutz.
- 1968 - 74 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilian-
Universität München.
Abschluß mit Diplom am 6.12.1974.
- 1975 . Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen-
Institut der Universität München.

PROGRAMMGESTEUERTES TEMPERATURREGELSYSTEM

Schematische Darstellung der Anlage

"COTAT"

Ein Programm zur zeitabhängigen Schaltung von drei Relais, zur Temperaturregelung und zur linearen Temperaturerhöhung.

Programmbeschreibung:

Die drei Steuerfunktionen des Programms sind hierarchisch geordnet. Durch Eingabe von Codezahlen wird festgelegt, ob nur der Zeitschalter betätigt wird (Code C0) oder zusätzlich die Temperatur geregelt wird (Code C1) oder zusätzlich eine lineare Temperaturerhöhung erfolgt (Code C2). Es ist möglich verschiedene Codezahlen zeitabhängig aufeinander folgen zu lassen.

Im Steuercode C1 bzw. C2, erzeugt das Programm Signale (Strobe), die einer Sicherheitsschaltung (Strobe Controller) zugeführt werden. Beim Fehlen des Strobe wird die Triac-ansteuerung verhindert.

Weitere Funktionen des Programms dienen zur Übernahme von Meßwerten eines Digitalmultimeters, sowie zur Dateneingabe über das Tastenfeld der KIM-Platine. Außerdem werden die Stunden, Minuten und Sekunden der Software-Uhr angezeigt. Damit kann das Programm zusätzlich als Digitaluhr benutzt werden.

Programmgesteuertes Temperaturregelsystem

Beschreibung des Interface:

1. Digitalmultimeter

Zur Wandlung der analogen Meßwerte in digitale Größen wird das Digitalmultimeter Alfa 4000 benutzt. Es ist dadurch möglich auch andere Meßwertaufnehmer als das Thermoelement zu benutzen (z.B. Thermistor, Pt-100 Widerstand). Das Programm COTAT setzt allerdings einen positiven Temperaturkoeffizienten des Fühlers für die Regelung voraus. Für das lineare Temperaturprogramm ist ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Meßgröße erforderlich.

2. Parallel/Seriell Wandler

Der BCD-Code der vier angezeigten Ziffern des Digitalmultimeters wird vom Programm mit Hilfe des 16-Bit Parallel/Seriell Wandlers seriell übernommen.

3. Puls-Pausen Geber

Diese Platine wandelt eine vom Programm ausgegebene 8-Bit Zahl in ein An-Aus Verhältnis des Triacs um. Die Gesamtzeit (An + Aus) ist durch ein Potentiometer auf der Platine in einem Bereich von 0,2 sec. bis 2 sec. regelbar. Das An-Aus Verhältnis wird durch die dreieckige Leuchtdiode direkt angezeigt.

4. Strobe Controller

Bleiben die vom Programm COTAT im Steuercode C1 bzw. C2 erzeugten Signale aus, so fällt nach 0,25 sec. das Relais der Strobe Control Platine ab. Dadurch wird die Verbindung

des Puls-Pausen Gebers zum Triac unterbrochen. Befindet sich der Schalter der Relaiskarte in Stellung Strobe, dann können diese drei Relais nur im Steuercode C1 bzw. C2 aktiviert werden. Die grüne Strobe-Leuchtdiode zeigt das Vorhandensein des Strobe Signals an.

5. Optokoppler, Nullspannungsschalter, Triac

Das Signal vom Puls-Pausen Geber wird über den Strobe Controller und den Triac An/Aus Schalter zu Triac Ansteuerungsplatine geleitet. Der Optokoppler trennt den Niederspannungsteil von der Netzspannung. Der Nullspannungsschalter zündet beim Vorliegen eines Ansteuerungssignals den Triac. Der Triac ist für 16A bei 220V~ ausgelegt.

6. Relais-Karte

Auf dieser Platine befinden sich drei Relais (2-fach um), die 10A bei 220V~ schalten können. Für spezielle Anwendungen sind die sechs Anschlüsse von Relais 1 herausgeführt (Bananenstecker-Buchsen). Relais 2 und 3 sind mit Schuko Stecker und Dosen verbunden, um problemlos die Stromversorgung von Zusatzgeräten ein- und ausschalten zu können. Die Steuerung dieser drei Relais erfolgt über das Program COTAT, wobei die zugehörigen Leuchtdioden anzeigen, welches Relais geschaltet ist.

